X
916

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович,** акад. **А. Г. Бетехтин,** акад. **С. А. Векшинский,** акад. **Б. А. Казанский,** акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **А. Л. Курсанов,** акад. **С. А. Лебедев,** акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский,** акад. **Л. И. Седов,** акад. **Н. М. Страхов,** акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

Том 121

ИЮЛЬ — АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Digitized by the Internet Archive
in 2023

https://archive.org/details/rossiiskaya-akademiya-nauk-doklady_1958-07-01_121_1

1 июля

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович,** акад. **А. Г. Бетехтин,** акад. **С. А. Векшинский,** акад. **Б. А. Казанский,** акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **А. Л. Курсанов,** акад. **С. А. Лебедев,** акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский,** акад. **Л. И. Седов,** акад. **Н. М. Страхов,** акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 121, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

Р. Г. Баранцев. Теоремы разложения, связанные с краевыми задачами для уравнения $u_{xx} - K(x)\,u_{tt} = 0$, в полосе $0 \leqslant x \leqslant 1$ с вырождением или сингулярностью на границе 9
А. А. Боровков. Некоторые задачи больших уклонений максимума сумм независимых одинаково распределенных случайных величин 13
П. П. Белинский. О мере площади при квазиконформном отображении . . . 16
А. М. Васильев. Об ортогональных подгруппах классических компактных групп Ли 18
В. М. Волосов. Уравнения колебаний с медленно изменяющимися параметрами 22
М. А. Евграфов. Об асимптотическом поведении решений разностных уравнений 26
В. Кабанова. О разложении по собственным вектор-функциям несамосопряженных дифференциальных систем второго порядка 30
Т. М. Карасева. Об одной «точной оценке» мультипликаторов дифференциальных уравнений второго порядка с периодическими коэффициентами 34
Г. Е. Кузмак. Асимптотические решения уравнения движения диссипативной системы с одной степенью свободы с медленноизменяющимися параметрами 37
Г. Ф. Лаптев. Гиперповерхность в пространстве проективной связности . . 41
Б. Пасынков. О полиэдральных спектрах и размерности бикомпактов, в частности бикомпактных групп 45
М. С. Пинскер. Экстраполирование случайных векторных процессов и количество информации, содержащееся в одном векторном стационарном случайном процессе относительно другого, стационарно с ним связанного 49
О. В. Сарманов. Максимальный коэффициент корреляции (несимметричный случай) 52
Г. С. Хованский. Номографические методы приближенного представления функции одного переменного 56

Стр.

ГИДРОМЕХАНИКА

Д. А. Эфрос. Вытеснение двухкомпонентной смеси при малой вязкости одной из вытесняемых жидкостей 59

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. Д. Фаддеев. О связи S-матрицы и потенциала для одномерного оператора Шредингера 63

ФИЗИКА

Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова и Р. Ф. Трунин. Фазовые превращения при сжатии воды сильными ударными волнами 67

П. П. Шорыгин и Т. М. Иванова. Об одновременном наблюдении комбинационного рассеяния света и флуоресценции 70

ОКЕАНОЛОГИЯ

Г. М. Беляев, Н. Г. Виноградова и З. А. Филатова. Траление на глубине десяти с половиной километров во впадине Тонга 74

БИОФИЗИКА

И. М. Васильев и Н. Д. Рыбалка. Действие рентгеновского облучения на фотосинтез растений пшеницы 78

Е. Г. Зиновьева. О причинах гибели инфузорий под действием рентгеновских лучей 80

Ст. Робев. Исследование влияния N-фениламидина тиофен-2-карбоновой кислоты на резистентность мышей при облучении летальными дозами гамма-лучей Co^{60} 84

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. М. Бартенев и З. Е. Стыран. Фрикционные свойства каучукоподобных полимеров 87

А. А. Бочвар и А. А. Зуйкова. О поведении пластин из β-латуни при циклической термической обработке 91

И. М. Имянитов. К вопросу о механизме электростатического заряжения . . 93

Л. С. Палатник и В. М. Косевич. Исследование диффузионного и бездиффузионного превращений в аморфных пленках сурьмы 97

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

Г. П. Башарин. Теоретиковероятностное исследование двухкаскадной телефонной системы с отказами, работающей в режиме свободного искания 101

ХИМИЯ

Б. А. Арбузов и З. Г. Исаева. О восстановлении окиси Δ^3-карена 105

К. И. Иванов и Е. Д. Вилянская. О взаимодействии замедлителей автоокисления углеводородов с алкильными и перекисными радикалами 107

В. А. Измайльский и Л. Д. Вишневский. Спектры поглощения молекулярных комплексов 9-(*п*-диметиламиностирил)-акридина с 10-этил-9 (β-карбометоксиэтил)-акридинийиодидом 111

А. И. Китайгородский и Ю. В. Мнюх. Триклинная модификация политена . 115

А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Л. С. Шиловцева и З. А. Бейноравичуте. Синтез метилферроцена 117

А. Д. Петров и С. И. Садых-заде. Синтез кремнийсодержащих простых виниловых эфиров 119

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Х. Л. Арван. Спектральное изучение взаимодействия двух красителей в растворе 123

Н. А. Балашова и Б. Н. Кабанов. Электрохимическое поведение циркония в серной кислоте 126

Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович и А. Н. Фрумкин. Об адсорбции иона Cs^+ на поверхности ртутного электрода 129

А. Л. Карпова, А. А. Михайлова и К. В. Чибисов. О фотографической активности желатины 133

Е. Ф. Некряч и А. В. Думанский. Теплоты смачивания водой этерифицированной целлюлозы 136

БИОХИМИЯ

Стр.

И. Е. Эльпинер, Г. А. Деборин и **О. М. Зорина.** Молекулярный вес сывороточного альбумина, облученного ультразвуковыми волнами в присутствии различных газов 138
Н. М. Эмануэль и **Л. П. Липчина.** Лейкоз у мышей и особенности его развития при воздействии ингибиторов цепных окислительных процессов 141

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. Н. Плаксин и **Р. Ш. Шафеев.** Влияние электрохимической неоднородности поверхности сульфидных минералов на распределение ксантогената в условиях флотации 145

ГЕОГРАФИЯ

А. И. Тихомиров. Сейшевые течения в проливах Якимварского залива Ладожского озера (наблюдения 1957 г.) 149

ГЕОЛОГИЯ

Л. А. Невесская. Смена комплексов двустворчатых моллюсков Черного моря в позднечетвертичное время 152
П. П. Смолин. Основные черты метаморфической зональности на контакте послеюрских субщелочных интрузий и кембрийских доломитов Алдана . 155

МИНЕРАЛОГИЯ

В. И. Грязнов. Скоростной метод минералогической диагностики марганцевых руд по электропроводности 159
М. Н. Пономарева. К вопросу о зависимости отражательной способности рудных минералов от их структурных особенностей 162

ЦИТОЛОГИЯ

Л. А. Чубарева. Цитологическое и цитохимическое исследование сперматогенеза у речной миноги (Lampetra fluviatilis) 165

ГЕНЕТИКА

И. И. Немчинова и **Викт. К. Федоров.** К вопросу о соотношении полов в потомстве у мышей с различными функциональными свойствами нервной системы 168

ГИДРОБИОЛОГИЯ

В. Н. Никитин и **Е. П. Турпаева.** Процессы обрастания в Черном море. Оседание личинок в районе Геленджика 172

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ю. В. Ракитин, А. В. Крылов, К. Г. Гараева и **Т. М. Гейден.** Влияние различных химических препаратов на прорастание клубней картофеля при хранении 175
В. В. Яковлева и **Е. И. Минина.** К вопросу о физиологической роли молибдена в растении 179

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Р. П. Женевская. Роль нервных связей на ранних этапах регенерации мышцы 182

ФИЗИОЛОГИЯ

Д. Попович. Роль гиперталамуса в регуляции моторной функции молочной железы 186

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Л. П. Спасская. О пространственных соотношениях ареала вида и зоны заражения у цестод перелетных птиц 190

CONTENTS

MATHEMATICS *Pages*

R. G. Barantsev. Expansion theorems connected with boundary problems for equation $u_{xx} - K(x)u_{tt} = 0$ within the strip $0 \leqslant x \leqslant 1$ with degeneration or singularity at the boundary 9
A. A. Borovkov. Some problems concerned with large deviations of the maximum of sums of independent equally distributed random variables 13
P. P. Belinsky. On areal measure in quasiconformal mapping 16
A. M. Vasiliev. On the orthogonal subgroups of classical compact Lie groups . . 18
V. M. Volosov. Oscillation equations with slowly variable parameters 22
M. A. Evgrafov. The asymptotic behaviour of a solution of difference equations 26
V. Kabanova. On the expansion in characteristic vector-functions of no self-adjoined second order differential systems 30
T. M. Karaseva. On an «exact estimate» of the multipliers of second order differential equations with periodical coefficients 34
G. E. Kuzmak. The asymptotic solutions of the equations of motion for a dissipative system with one degree of freedom and slowly variable parameters 37
G. F. Laptev. Hypersurface in the space of projective connection 41
B. Pasynkov. Polyhedral spectra and the dimensionalities of bicompacts, especially of bicompact groups 45
M. S. Pinsker. The extrapolation of random vector processes and the quantity of information contained in a stationary random vector process relative to another one stationarily connected with it 49
O. V. Sarmanov. Maximum correlation coefficient (non-symmetrical case) . . 52
G. S. Chovansky. Nomographic methods for an approximate representation of a function of one variable 56

FLUID MECHANICS

D. A. Efros. Displacement of a two-component mixture in the case when the viscosity of one of the components is low 59

MATHEMATICAL PHYSICS

L. D. Faddeev. On the relation between S-matrix and potential for the one-dimensional Schrödinger operator 63

PHYSICS

L. V. Altschuler. A. A. Bakanova and **R. F. Trunin.** Phase transformations when water is compressed by strong shock waves 67
P. P. Shorygin and **T. M. Ivanova.** A simultaneous observation of Raman effect and fluorescence 70

OCEANOLOGY

G. M. Beliaev, N. G. Vinogradova and **Z. A. Filatova.** Trawling at a depth of 10.5 km in the Tonga trench 74

BIOPHYSICS

I. M. Vasiliev and **N. D. Rybalka.** The effect of X-ray treatment upon photosynthesis in wheat plants 78
E. G. Zinovieva. On the cause of infusoria perishing if exposed to X-rays . . . 80
St. Robev. An investigation of the effect of the phenylamidine of 2-thiophene carboxylic acid on the resistance of mice to lethal doses of gamma-rays from Co^{60} 84

TECHNICAL PHYSICS

G. M. Bartenev and **Z. E. Styran.** Friction properties of rubber-like polymers . . 87
A. A. Bochvar and **A. A. Zuikova.** The behaviour of β-brass plates subjected to cyclic thermal treatment 91
I. M. Imianitov. On the mechanism of electrostatic charge formation 93
L. S. Palatnik and **V. M. Kosevich.** An investigation of diffusion and no diffusion transformations in amorphous antimony films 97

ELECTRICAL ENGINEERING *Pages*

G. P. Basharin. A probability investigation of a two-stage busy signal telephone system with random hunting 101

CHEMISTRY

B. A. Arbusov and **Z. G. Isaeva.** On the reduction of the Δ^3-carene oxide . . . 105
K. I. Ivanov and **E. D. Vilianskaia.** The interaction of hydrocarbon autooxidation inhibitors with alkyl and peroxy radicals 107
V. A. Izmailsky and **L. D. Vishnevsky.** Absorption spectra of molecular complexes formed by 9-(*p*-dimethylaminostyryl)-acridine and 10-ethyl-9(β-carbomethoxyethyl)-acridine iodide 111
A. I. Kitaigorodsky and **Yu. V. Mniukh.** A triclinic modification of polythene . 115
A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, L. S. Shilovtseva and **Z. A. Beinoravichute.** The synthesis of methyl ferrocene 117
A. D. Petrov and **S. I. Sadykh-zade.** The synthesis of silicon containing simple vinyl ethers 119

PHYSICAL CHEMISTRY

Kh. L. Arvan. A spectral study of the interaction of two dyes in solution . . . 123
N. A. Balashova and **B. N. Kabanov.** The electrochemical behaviour of zirconium in sulphuric acid 126
B. B. Damaskin, N. V. Nikolaeva-Fedorovich and **A. N. Frumkin.** Adsorption of Cs^+ ions on mercury electrode surface 129
A. L. Karpova, A. A. Mikhailova and **K. V. Chibisov.** The photographic activity of gelatin 133
E. F. Nekriach and **A. V. Dumansky.** Water wetting heats of etherificated cellulose 136

BIOCHEMISTRY

I. E. Elpiner, G. A. Deborin and **O. M. Zorina.** The molecular weight of serum albumin, exposed to ultra-sonic waves in the presence of different gases 138
N. M. Emanuel and **L. P. Lipchina.** Leucosis in mice and some features of its development under the action of certain inhibitors of oxidizing chain processes 141

CHEMICAL TECHNOLOGY

I. N. Plaksin and **R. Sh. Shafeev.** The influence of the electrochemical heterogeneity of the sulfide mineral surface on the xanthate distribution in flotation 145

GEOGRAPHY

A. I. Tikhomirov. Seichic currents in the straits of the Yakimwar bay of the Ladoga lake (observations of 1957) 149

GEOLOGY

L. A. Nevesskaja. The replacement of the Black Sea bivalve molluscs complexes during the Late Quaternary time 152
P. P. Smolin. The fundamental traits of metamorphic zonality at the contact of Post-Jurassic subalkaline intrusions and Cambrian dolomites of the Aldan . . 155

MINERALOGY

W. I. Griaznov. A high-speed method for the mineralogical diagnosis of manganese ores from their electroconductivity 159
M. N. Ponomareva. On the dependence of the reflecting capacity of ore minerals upon their structural characters 162

CYTOLOGY

L. A. Chubareva. A cytological and cytochemical investigation of spermatogenesis in Lampetra fluviatilis 165

GENETICS *Pages*

I. I. Nemchinova and **Vikt. K. Fedorov**. On the problem of sex ratio among the progeny of mice endowed with different functional properties in their nervous systems 168

HYDROBIOLOGY

V. N. Nikitin and **E. P. Turpaeva**. Overgrowth processes in the Black Sea. Settling of larvae in the Gelendjik region 172

PLANT PHYSIOLOGY

Yu. V. Rakitin, A. V. Krylov, K. G. Garaeva and **T. M. Heiden**. The effect of various chemical preparations upon the germination of stored potato tubers 175

V. V. Yakovleva and **E. I. Minina**. On the physiological rôle of molybdenum in plants 179

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

R. P. Zhenevskaia. The rôle of nerve connections at early stages of muscle regeneration 182

PHYSIOLOGY

D. Popovich. The rôle of the hyperthalamus in the regulation of the motor function of the mammary gland 186

PARASITOLOGY

L. P. Spasskaia. On the spatial correlations between the distribution area of the species and the zone of infestation in Cestodes of migratory birds 190

T-07820 Подписано к печати 23/VII 1958 г. Тираж 5400 экз. Зак. 589
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 6 Печ. л. 16,44+4 вкл. Уч.-изд. л. 17,0

2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

Р. Г. БАРАНЦЕВ

ТЕОРЕМЫ РАЗЛОЖЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С КРАЕВЫМИ ЗАДАЧАМИ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ $u_{xx} - K(x)u_{tt} = 0$ В ПОЛОСЕ $0 \leqslant x \leqslant 1$ С ВЫРОЖДЕНИЕМ ИЛИ СИНГУЛЯРНОСТЬЮ НА ГРАНИЦЕ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 4 III 1958)

В ([1]) решена методом Фурье следующая смешанная задача:
Задача (C)

$$u_{xx} = -K(x)\,u_{tt} = 0; \tag{1}$$

$$u|_{t=l(x)} = p(x), \quad x \in [0,1];$$

$$u_t|_{t=l(x)} \begin{cases} = q(x), & \text{если } |l'(x)| < \sqrt{K(x)},\ x \in [0,1], \\ \text{не задается}, & \text{если } l'(x) \equiv \sqrt{K(x)},\ x \in [0,1]; \end{cases}$$

$$u(0,t)\cos\xi + u_x(0,t)\sin\xi = 0, \quad 0 < \xi \leqslant \pi,$$

$$u(1,t)\cos\eta + u_x(1,t)\sin\eta = 0, \quad 0 < \eta \leqslant \pi.$$

При этом требовалось, чтобы функция $K(x)$ была дважды дифференцируема и положительна в замкнутом промежутке $[0,1]$.

Рассмотрим здесь задачу (C) в предположении, что

$$K(x) = x^{\alpha}(1-x)^{\beta}K_0(x), \tag{2}$$

где $K_0(x)$ в $[0,1]$ положительная дважды дифференцируемая функция, а

$$\begin{aligned} &\alpha > -1 \quad \text{при } \xi \neq \pi, && \beta > -1 \quad \text{при } \eta \neq \pi, \\ &\alpha > -2 \quad \text{при } \xi = \pi; && \beta > -2 \quad \text{при } \eta = \pi. \end{aligned} \tag{3}$$

Обращение $K(x)$ в нуль или бесконечность на концах промежутка $[0,1]$ существенно усложняет задачу, так как асимптотические разложения, использованные в работе ([1]), равномерно на всем промежутке $[0,1]$ здесь неприменимы.

В указанных условиях нерегулярная задача Штурма — Лиувилля

$$B_n'' + \lambda^2 K B_n = 0; \tag{4}$$

$$B_n(0)\cos\xi + B_n'(0)\sin\xi = 0, \quad B_n(1)\cos\eta + B_n'(1)\sin\eta = 0 \tag{5}$$

имеет дискретный спектр, исследованный в работе А. А. Дородницына ([2]). Пусть нуль не является собственным числом и $B_n(x)$ нормированы. Решение задачи (C) ищем в виде

$$u(x,t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty}{}' c_n B_n(x) \exp(-i\lambda_n t), \tag{6}$$

где λ_n, B_n определены (4) — (5), $\lambda_{-n} = -\lambda_n$.

По условиям на $t = l(x)$

$$p(x) \approx \sum_{n=-\infty}^{+\infty}{}' c_n B_n(x) \exp[-i\lambda_n l(x)]; \tag{7}$$

$$q(x) \approx \sum_{n=-\infty}^{+\infty}{}' (-i\lambda_n) c_n B_n(x) \exp[-i\lambda_n l(x)]; \tag{8}$$

коэффициенты c_n в (6) с помощью обобщенного соотношения ортогональности ([1]) формально определяются в виде

$$c_n = \frac{i}{2\lambda_n} \int_0^1 e^{i\lambda_n l} \{B_n[p'l' + q(K - l'^2) - Ki\lambda_n p] - B_n' p l'\}\, dx. \tag{9}$$

В случае $l' \equiv \sqrt{K}$ интегрирование по частям в предположении, что $p\sqrt{K} \to 0$ при $x \to 0$ и $x \to 1$, приводит к формуле

$$c_n = \frac{-i}{\lambda_n} \int_0^1 e^{i\lambda_n l} p \left\{\sqrt{K} B_n' + B_n\left[\frac{K'}{4\sqrt{K}} + i\lambda_n K\right]\right\} dx. \tag{10}$$

Обозначим частные суммы рядов (7) — (8) с коэффициентами (9) соответственно через $S_n^{(p)}(x)$ и $S_n^{(q)}(x)$, а частную сумму ряда (7) с коэффициентами (10) — через $\Sigma_n^{(p)}(x)$.

При условии $\alpha < 2$, $\beta < 2$ (вместе с (3)) справедливы следующие теоремы разложения.

Теорема 1. *Пусть* $|l'(x)| < \sqrt{K(x)}$, $x \in [0,1]$, *и функции* l', p', q *представимы в виде*

$$l'(x) = x^{\alpha/2}(1-x)^{\beta/2} l_1(x), \quad p'(x) = x^{a-1}(1-x)^{b-1} p_1(x),$$
$$q(x) = x^{a-1-\alpha/2}(1-x)^{b-1-\beta/2} q_0(x),$$

где l_1, p_1, q_0 *в* $[0,1]$ *ограничены* *.

Пусть, далее,

$$p(0) = 0 \quad \text{при } \alpha \leqslant 0 \quad \text{в случае } \xi = \pi,$$
$$p(1) = 0 \quad \text{при } \beta \leqslant 0 \quad \text{в случае } \eta = \pi.$$

Тогда, если

$$a > -\frac{\alpha}{4} \quad \text{при } \alpha \geqslant 0, \qquad b > -\frac{\beta}{4} \quad \text{при } \beta \geqslant 0,$$
$$a > -\frac{\alpha}{2} \quad \text{при } \alpha \leqslant 0; \qquad b > -\frac{\beta}{2} \quad \text{при } \beta \leqslant 0,$$

то в каждой точке $x \in (0,1)$, *в окрестности которой функции* $Q_\pm = q(\sqrt{K} \mp l') \pm p'$ *имеют ограниченное изменение,*

$$S_n^{(p)}(x) \xrightarrow[n\to\infty]{} p(x), \quad S_n^{(q)}(x) \xrightarrow[n\to\infty]{} \frac{q(x-0) + q(x+0)}{2}.$$

Теорема 2. *Пусть*

$$|l'(x)| < \sqrt{K(x)}, \quad x \in (0,1); \qquad l'(x) = x^{\alpha/2}(1-x)^{\beta/2} l_1(x),$$
$$p(x) = x^a (1-x)^b p_0(x);$$

$l_1(x)$, $p_0(x)$ *в* $[0,1]$ *ограничены.*

Тогда, если

$$a > -1 - \frac{\alpha}{4} \quad \text{при } \alpha \geqslant 0, \qquad b > -1 - \frac{\beta}{4} \quad \text{при } \beta \geqslant 0,$$
$$a > -1 - \frac{\alpha}{2} \quad \text{при } \alpha \leqslant 0; \qquad b > -1 - \frac{\beta}{2} \quad \text{при } \beta \leqslant 0,$$

* Здесь и в дальнейшем все функции предполагаются измеримыми.

то в каждой точке $x \in (0,1)$, *в окрестности которой* $p(x)$ *имеет ограниченное изменение,*

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty}{}' c_n B_n(x) \exp[-i\lambda_n l(x)] = \frac{p(x-0)+p(x+0)}{2},$$

где

$$c_n = \frac{-i}{2\lambda_n}\int_0^1 e^{i\lambda_n l} p\,(l' B_n' + i\lambda_n K B_n)\,dx.$$

Теорема 3. *Пусть*

$$l(x) \equiv \zeta(x) = \int_0^x \sqrt{K(x)}\,dx, \quad p(x) = x^a (1-x)^b p_0(x),$$

$p_0(x)$ *в* $[0,1]$ *ограничена.*

Тогда, если

$$a > -\frac{\alpha}{4} \quad при\ \alpha \geqslant 0, \qquad b > -\frac{\beta}{4} \quad при\ \beta \geqslant 0,$$

$$a > -\frac{\alpha}{2} \quad при\ \alpha \leqslant 0; \qquad b > -\frac{\beta}{2} \quad при\ \beta \leqslant 0,$$

то в каждой точке $x \in (0,1)$, *в окрестности которой* $p(x)$ *имеет ограниченное изменение,*

$$\Sigma_n^{(p)}(x) \xrightarrow[n\to\infty]{} \frac{p(x-0)+p(x+0)}{2}.$$

Теорема 4. *Пусть* $l(x) \equiv \zeta(x)$, $\alpha \leqslant 0$, $\beta \leqslant 0$, $p(x)$ *ограничена при* $0 < x_1 \leqslant x \leqslant x_2 < 1$, *а в окрестностях концов промежутка* $[0,1]$ *существует* $p'(x)$, *представимая в виде*

$$p'(x) = x^{a-1} p_0(x), \quad 0 < x \leqslant x_1; \qquad p'(x) = (1-x)^{b-1} p_1(x), \quad x_2 \leqslant x < 1,$$

где $p_0(x)$, $p_1(x)$ *ограничены соответственно в* $[0, x_1]$ *и* $[x_2, 1]$. *Пусть, далее,* $p(0) = 0$ *при* $\xi = \pi$, $p(1) = 0$ *при* $\eta = \pi$.

Тогда, если $a > -\frac{\alpha}{2}$, $b > -\frac{\beta}{2}$, *то в каждой точке* $x \in (0,1)$, *в окрестности которой* $p(x)$ *имеет ограниченное изменение,*

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty}{}' c_n B_n(x) \exp[-i\lambda_n \zeta(x)] = \frac{p(x-0)+p(x+0)}{2},$$

где

$$c_n = \frac{-i}{\lambda_n}\int_{x_1}^{x_2} e^{i\lambda_n \zeta} p\left\{B_n' \sqrt{K} + B_n\left[\frac{K'}{4\sqrt{K}} + i\lambda_n K\right]\right\} dx +$$

$$+ \frac{1}{2\lambda_n^2}\Big\{p(1-)\cos\eta e^{i\lambda_n \zeta(1)} - p(0+)\cos\xi + [e^{i\lambda_n \zeta} p\,(B_n' + i\lambda_n \sqrt{K} B_n)]_{x_1}^{\lambda_2} +$$

$$+ \int_0^{x_1} e^{i\lambda_n \zeta} p'\,[B_n' + i\lambda_n \sqrt{K} B_n]\,dx + \int_{x_2}^1 e^{i\lambda_n \zeta} p'\,[B_n' + i\lambda_n \sqrt{K} B_n]\,dx\Big\}.$$

Доказательство проводится методом контурного интегрирования по бесконечно большой окружности в комплексной λ-плоскости с помощью асимптотических формул для решений уравнения (4), получаемых на основе

работы А. А. Дородницына ([2]). В промежутке, содержащем один из концов [0,1] (скажем, нуль), решения уравнения (4) асимптотически представимы через обобщенные функции Эйри от аргумента $s = \lambda^{\frac{2}{\alpha+2}}\omega(x)$, где

$$\omega(x) = \left\{\frac{\alpha+2}{2}\int_0^x \sqrt{K(x)}\,dx\right\}^{\frac{2}{\alpha+2}}, \quad \omega'(0) \neq 0.$$

Существенной идеей в доказательстве является выделение сжимающейся окрестности конца $[0, \gamma]$, где γ определена равенством

$$\left|\lambda^{\frac{2}{\alpha+2}}\omega(\gamma)\right| = N = \text{const}.$$

Вне $[0, \gamma]$ обобщенные функции Эйри допускают асимптотическое представление через sin, cos.

После того как разложения (7) — (8) оправданы, исследование ряда (6) с точки зрения удовлетворения в каком-либо смысле остальным условиям задачи (C) проводится с помощью асимптотического разложения коэффициентов c_n.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
3 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. Г. Баренцев, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1957; ДАН, **117**, № 4 (1957). [2] А. А. Дородницын, Усп. матем. наук, 7, № 6 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

А. А. БОРОВКОВ

НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ БОЛЬШИХ УКЛОНЕНИЙ МАКСИМУМА СУММ НЕЗАВИСИМЫХ ОДИНАКОВО РАСПРЕДЕЛЕННЫХ СЛУЧАЙНЫХ ВЕЛИЧИН

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 28 II 1958)

Пусть $\xi_1, \xi_2, \ldots$ — последовательность независимых одинаково распределенных случайных величин. Обозначим:

$$\mathbf{M}\xi_k = m, \quad s_n = \sum_{k=1}^{n} \xi_k, \quad \bar{s}_n = \max_{0 \leqslant \nu \leqslant n} s_\nu.$$

Требуется изучить асимптотическое поведение вероятности $\mathbf{P}(\bar{s}_n < x)$ при $n \to \infty$, где x может зависеть от n (при необходимости подчеркнуть эту зависимость мы будем писать $x(n)$). Задачу будет удобнее формулировать как задачу о времени первого прохождения через барьер в точке 0 в однородном случайном блуждании, когда блуждающая частица выходит из точки $x > 0$. Полное решение этого вопроса, когда величина скачка ξ_k может принимать лишь два значения ± 1 с вероятностями p и $1-p$, содержится, например, в книге Феллера ([1]). Примененный там метод нахождения явного вида производящей функции времени первого прохождения не распространяется на более общий вид распределения скачков. Поэтому изучалось поведение производящей функции вблизи ее первых особых точек, что с применением метода перевала ([2, 3]) дает требуемое асимптотическое разложение для вероятностей. Ниже приводятся результаты для случая, когда ξ_k ограничены и имеют решетчатое распределение.

Будем считать, что ξ_k может принимать только целочисленные значения $l_1, l_2, \ldots, l_q$ ($l_1 = -r < 0$; $l_{i+1} > l_i$, $i = 1, 2, \ldots, q-1$; $l_q = s > 0$) с вероятностями $p_{l_i} = \mathbf{P}(\xi_k = l_i)$, причем общий наибольший делитель $(l_1, l_2, \ldots, l_q)$ чисел l_i равен 1. Пусть $\Delta_i = l_{i+1} - l_i$, $i = 1, 2, \ldots, q-1$; $d = (\Delta_1, \Delta_2, \ldots, \Delta_{q-1})$, l — вычет любого из чисел l_i по модулю d ($(l, d) = 1$; $0 \leqslant l \leqslant d-1$). Обозначим далее через $w(\lambda)$ «производящую» функцию скачка $w(\lambda) = \sum_{i=-r}^{s} p_i \lambda^i$ и через λ_1 — точку, в которой $w(\lambda)$ достигает минимума на полупрямой $\lambda > 0$.

Рассмотрим уравнение $w(\lambda) - w(\lambda_1) = 0$. Используя теорему Pellet ([4]), можно показать, что это уравнение содержит в круге $|\lambda| < \lambda_1$ ровно $r-1$ корней $\lambda_2, \lambda_3, \ldots, \lambda_r$ с учетом их кратности. Для простоты будем предполагать, что среди корней $\lambda_2, \lambda_3, \ldots, \lambda_r$ нет кратных. Тогда можно положить

$$\sigma_i = \sum_{k=1,\, k \neq i}^{r} \frac{1}{\lambda_i - \lambda_k}, \quad \pi_i = \prod_{k=1,\, k \neq i}^{r} (\lambda_i - \lambda_k), \quad \varepsilon_i = \prod_{k=1,\, k \neq i}^{r} (1 - \lambda_k).$$

Кроме того, пусть $f_{ij}(p)$, $f_i(p)$ — основные симметрические многочлены p-го порядка от всех корней $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_r$, кроме соответственно λ_i, λ_j

и λ_i. Будем считать, что $f_{ij}(p)=1$, $f_i(p)=1$, если $p=0$, и $f_{ij}(p)=0$, если $p<0$. Тогда при x целочисленном верна следующая теорема.

Теорема. *Если $u_{x,n}$ — вероятность поглощения на n-м шаге экраном в точке 0 частицы, вышедшей из точки $x>0$, то:*

А. *При x, не зависящем от n,*

$$u_{x,n}=\frac{[w(\lambda_1)]^{n+1}}{n^{3/2}}\frac{d}{\sqrt{2\pi w(\lambda_1)w''(\lambda_1)}}b_0(x,n)\left\{1+\frac{b_1(x,n)}{n}+\frac{b_2(x,n)}{n^2}+\ldots+O\left(\frac{1}{n^k}\right)\right\},$$

где $b_0(x,n)$ — периодическая по n с периодом d функция, равная

$$b_0(x,n)=\frac{\lambda_1^{r+x-1}}{\pi_1}\left\{\frac{r+x+1}{\lambda_1}-\sigma_1\right\}\sum_{k=0}^{\left[\frac{r-1-c(n)}{d}\right]}(-1)^{c(n)+kd}f_1(c(n)+kd)+$$

$$+\sum_{i=2}^{r}\frac{\lambda_i^{r+x-1}}{\pi_i}\sum_{k=0}^{\left[\frac{r-1-c(n)}{d}\right]}(-1)^{c(n)+kd}\left\{f_{i1}(c(n)+kd-1)+\frac{f_i(c(n)+kd)}{\lambda_i-\lambda_1}\right\}.$$

Здесь $c(n)\equiv ln-x\pmod d$, $0\leqslant c(n)\leqslant d-1$ и $[y]$ означает целую часть y; $b_i(x,n)$ также имеют период d по n, ограничены и могут быть подсчитаны; k — любое натуральное число.

В *. *При $x(n)\to\infty$, $n\to\infty$ и $x(n)=o(\sqrt{n})$*

$$u_{x,n}=\frac{[w(\lambda_1)]^{n+1}}{n^{3/2}}x\lambda_1^{x+r-2}\frac{d}{\pi_1\sqrt{2\pi w(\lambda_1)w''(\lambda_1)}}\left\{\sum_{k=0}^{\left[\frac{r-1-c(n)}{d}\right]}(-1)^{c(n)+kd}f_1(c(n)+kd)\right\}\times$$

$$\times\left(1+O\left(\frac{1}{x}\right)+O\left(\frac{x^2}{n}\right)\right).$$

С. *При $\frac{\sqrt{n}}{x(n)}=O(1)$ и $x(n)=o(n)$*

$$u_{x,n}=\frac{[w(\lambda_1)]^{n+1}}{n^{3/2}}x\lambda_1^{x+r-2}e^{nh(x/n)}\frac{d}{\pi_1\sqrt{2\pi w(\lambda_1)w''(\lambda_1)}}\times$$

$$\times\left\{\sum_{k=0}^{\left[\frac{r-1-c(n)}{d}\right]}(-1)^{c(n)+kd}f_1(c(n)+kd)\right\}\left(1+O\left(\frac{x}{n}\right)\right).$$

Здесь $h(t)$ — степенной ряд, сходящийся при достаточно малых значениях $|t|$:

$$h(t)=-\frac{w(\lambda_1)}{w''(\lambda_1)}\frac{t^2}{2\lambda_1^2}-\left(\frac{w(\lambda_1)}{w''(\lambda_1)}\right)^2\left[\frac{w'''(\lambda_1)}{w''(\lambda_1)}+\frac{3}{\lambda_1}\right]\frac{2t^3}{3\lambda_1^3}+\ldots$$

Если среди $\lambda_2,\ldots,\lambda_r$ есть кратные корни, то изменятся лишь выражения для $b_i(x,n)$ в пункте А.

При $d=1$ формулы упрощаются: $b_i(x,n)=b_i(x)$ и $b_0(x)$ можно записать в виде

$$b_0(x)=\lambda_1^{r+x-1}\frac{\varepsilon_1}{\pi_1}\left(\frac{r+x-1}{\lambda_1}-\sigma_1\right)+\sum_{i=2}^{r}\lambda_i^{r+x-1}\frac{\varepsilon_i}{\pi_i}\left(\frac{1}{\lambda_i-\lambda_1}-\frac{1}{1-\lambda_1}\right),$$

а выражение в фигурных скобках в формулах пунктов В и С заменится на ε_1/π_1.

Для $x(n)\sim cn$ при $c<r$ и $c=r$ также можно сформулировать аналогичные теоремы.

---

* В пунктах В, С мы ограничимся лишь первыми членами асимптотического разложения. Обозначение $c(n)$ будет иметь тот же смысл, что и в пункте А.

Далее, введем в рассмотрение $p(x)$ — вероятность того, что блуждающая точка когда-нибудь поглотится экраном в точке 0. $p(x)$ отлично от 1 лишь тогда, когда средняя величина скачка направлена в сторону от поглощающего экрана. Если принять

$$\Pi_i = \prod_{k=1,\, k\neq i}^{r} (\mu_i - \mu_k), \quad E_i = \prod_{k=1,\, k\neq i}^{r} (1 - \mu_k),$$

то

$$p(x) = \sum_{i=1}^{r} \mu_i^{x+r-1} \frac{E_i}{\Pi_i},$$

где $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r$ — корни уравнения $w(\mu) - 1 = 0$ такие, что $|\mu_i| < 1$ (в силу ([2])) таких корней будет ровно r; среди них всегда есть положительный, максимальный по модулю). Для простоты мы опять предполагаем, что ни один из корней $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r$ не является кратным.

Положим теперь $\xi'_k = -\xi_k$ и обозначим через $u'_{x,n}$, $p'(x)$ вероятности поглощения, соответствующие случайной величине ξ'_k; тогда $u'_{x,n} = \mathbf{P}(\bar{s}_{n-1} < x, s_n \geqslant x)$ и $1 - p'(x) = \mathbf{P}(\bar{s}_i < x, i = 1, 2, \ldots)$. При $m \geqslant 0$ искомая вероятность $\mathbf{P}(\bar{s}_n < x(n))$ может быть вычислена как $\sum_{k=n+1}^{\infty} u'_{x(n),k}$. При $m < 0$

$$\mathbf{P}(\bar{s}_n < x(n)) = 1 - p'(x(n)) + \sum_{k=n+1}^{\infty} u'_{x(n),k}.$$

Если ввести второй поглощающий экран в точке $a > 0$ и рассматривать опять $u_{x,n}$ — вероятность поглощения на n-м шаге экраном в точке 0 частицы, вышедшей из точки $0 < x < a$, то асимптотическое поведение $u_{x,n}$ будет иным. Оказывается, что в этом случае производящая функция $U_x(z) = \sum_{n=0}^{\infty} u_{x,n} z^n$ является рациональной функцией $U_x(z) = P_x(z)/Q(z)$, аналитической в круге радиуса $\rho > 1/w(\lambda_1)$. Полиномы $P_x(z)$ и $Q(z)$ могут быть найдены.

Некоторые заключения относительно вероятности $u_{x,n}$ при одном поглощающем экране можно сделать и для других типов функций распределения случайных величин ξ_k. Будем предполагать, что выполнено условие Крамера ([5]), т. е. существует интервал $[\alpha, \beta]$, $\alpha < 1$, $\beta > 1$, в котором $w(\lambda)$ существует, и, кроме того, что точка λ_1, где $w(\lambda)$ достигает минимума, является внутренней точкой $[\alpha, \beta]$. Тогда использование результатов работ ([5-7]) и леммы 5 работы ([8]) позволяет утверждать, что для довольно широкого класса функций распределения скачка и $x = o(n)$

$$\lim_{n\to\infty} \frac{\log u_{x,n}}{n} = \log w(\lambda_1).$$

Автор выражает признательность Б. А. Савостьянову за ряд ценных замечаний.

Поступило
24 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложения, ИЛ, 1952. [2] O. Perron, Sitzungsber. Kais. Bayr, Akad. Wiss. München. Phys.-Math. Kl., 191 (1917) [3] Б. А. Фукс, В. И. Левин. Функции комплексного переменного и некоторые их приложения, М.— Л., 1951. [4] Pellet, Bull. Sci. Math., (2), 5 (1881). [5] Г. Крамер, Усп. матем. наук, в. 10 (1944). [6] H. E. Daniels, Ann. Math. Stat., **25**, 631 (1954). [7] И. Н. Санов, Тр. 3-го Всесоюзн. матем. съезда, **1**, 1956. [8] А. Н. Колмогоров, Math. Ann., **101**, 484 (1929).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

П. П. БЕЛИНСКИЙ

О МЕРЕ ПЛОЩАДИ ПРИ КВАЗИКОНФОРМНОМ ОТОБРАЖЕНИИ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 6 III 1958)

Известно, что при q-квазиконформном отображении с малым $1 - 1/q = \varepsilon$ отображение близко к конформному, а при соответствующей нормировке близко к тождественному отображению ([1], [2]). Однако до сих пор неизвестны были оценки изменения площади при таком отображении. В настоящей заметке дается оценка изменения площади вида $|\Delta\sigma| \leqslant \sqrt{\varepsilon} + O(\varepsilon)$ при q-квазиконформных отображениях. Попутно еще раз доказывается тот факт, что при квазиконформных отображениях множества меры нуль переходят во множества меры нуль ([3]).

Пусть прямоугольник K: $0 < x < \lambda$, $0 < y < 1/\lambda$ плоскости $z = x + iy$ отображается q-квазиконформно на прямоугольник $0 < u < \mu$, $0 < v < 1/\mu$ плоскости $w = u + iv$ так, что вершины переходят в соответствующие вершины. Вычислим $\operatorname{Im} \int_\Gamma w(z)\,dz$, где Γ — граница прямоугольника K:

$$\operatorname{Im} \int_\Gamma w(z)\,dz = \int_\Gamma u\,dy + v\,dx = \int_0^{1/\lambda} \mu\,dy - \int_0^{\lambda} \frac{1}{\mu}\,dx = \frac{\mu}{\lambda} - \frac{\lambda}{\mu}.$$

С другой стороны:

$$\left|\int_\Gamma w(z)\,dz\right| \leqslant \iint_K |-(u_y + v_x) + i(u_x - v_y)|\,dx\,dy \leqslant$$

$$\leqslant \left(\sqrt{q} - \frac{1}{\sqrt{q}}\right) \iint_K \sqrt{\frac{D(u, v)}{D(x, y)}}\,dx\,dy.$$

Сопоставляя с предыдущим, получим

$$\left|\frac{\mu}{\lambda} - \frac{\lambda}{\mu}\right| \leqslant \left(\sqrt{q} - \frac{1}{\sqrt{q}}\right) \iint_K \sqrt{\frac{D(u, v)}{D(x, y)}}\,dx\,dy. \qquad (1)$$

Пусть теперь, для определенности, $\mu \geqslant \lambda$. Подвергнем плоскость w сжатию в направлении оси v в $t \geqslant 1$ раз и растяжению вдоль оси u во столько же раз (в случае $\mu < \lambda$ меняем местами u и v). При этом получится отображение прямоугольника K на прямоугольник со сторонами $t\mu$ и $1/t\mu$. Характеристика $p(z)$, очевидно, не будет превышать $t^2 q$, якобиан не изменится. Тогда, согласно (1):

$$\left|\frac{t\mu}{\lambda} - \frac{\lambda}{t\mu}\right| \leqslant \left(t\sqrt{q} - \frac{1}{t\sqrt{q}}\right) \iint_K \sqrt{\frac{D(u, v)}{D(x, y)}}\,dx\,dy.$$

Разделив обе части полученного неравенства на t, перейдя к пределу при $t \to \infty$ и учитывая, что $\mu \geqslant \lambda$, получим

$$\frac{1}{\sqrt{q}} \leqslant \iint_K \sqrt{\frac{D(u, v)}{D(x, y)}}\,dx\,dy. \qquad (2)$$

Разобьем прямоугольник K на два подмножества S_1 и S_2. Применяя к (2) неравенство Буняковского, получим

$$\frac{1}{\sqrt{q}} \leqslant \left[\operatorname{mes} S_1 \cdot \iint\limits_{S_1} \frac{D(u, v)}{D(x, y)}\, dx\, dy\right]^{1/2} + \left[\operatorname{mes} S_2 \cdot \iint\limits_{S_2} \frac{D(u, v)}{D(x, y)}\, dx\, dy\right]^{1/2}. \qquad (3)$$

Из полученного неравенства можно получить еще одно доказательство того, что отображение из замыкания класса непрерывно дифференцируемых q-квазиконформных отображений переводит множество меры нуль в множество меры нуль.

Для доказательства этого заметим сначала, что неравенство (3) сохраняет силу, так как известно, что применение формулы Грина законно в случае отображения, принадлежащего замыканию класса q-квазиконформных отображений.

Обозначим образы множеств S_1 и S_2 через S_1' и S_2'. Ясно, что $\operatorname{mes} S_2' \geqslant \iint\limits_{S_2} \frac{D(u, v)}{D(x, y)}\, dx\, dy$. Если $\operatorname{mes} S_1 = 0$, то из (3) следует

$$\operatorname{mes} S_1' = 1 - \operatorname{mes} S_2' \leqslant 1 - \iint\limits_{S_2} \frac{D(u, v)}{D(x, y)}\, dx\, dy \leqslant 1 - \frac{1}{q}. \qquad (4)$$

Если предположить, что $\operatorname{mes} S_1' > 0$, то, рассматривая отображение в окрестности какой-либо точки плотности S_1', можно путем вспомогательных конформных преобразований получить отображение, переводящее множество меры нуль в множество с мерой, сколь угодно близкой к единице, что противоречит (4).

Обозначим $\operatorname{mes} S_1$ через σ, $\operatorname{mes} S_1'$ — через $\sigma + \Delta\sigma$. Тогда (3) дает

$$\frac{1}{\sqrt{q}} \leqslant \sqrt{\sigma(\sigma + \Delta\sigma)} + \sqrt{(1 - \sigma)(1 - \sigma - \Delta\sigma)}. \qquad (3')$$

Решая последнее неравенство относительно $\Delta\sigma$ и обозначая $1 - 1/q = \varepsilon$, получим

$$|\Delta\sigma| \leqslant \varepsilon |1 - 2\sigma| + 2\sqrt{\sigma(1 - \sigma)}\sqrt{\varepsilon + \varepsilon^2}, \qquad (5)$$

или при малых ε

$$|\Delta\sigma| \leqslant \sqrt{\varepsilon} + O(\varepsilon). \qquad (5')$$

Неравенство (5′) легко переносится на случай отображения круга самого на себя с нормировкой $w(0) = 0$.

Математический институт
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
15 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Лаврентьев, Матем. сборн., **42**, в. 2 (1935). [2] П. П. Белинский, ДАН, **91**, № 2 (1953). [3] И. П. Песин. ДАН, **102**, № 2 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

А. М. ВАСИЛЬЕВ

ОБ ОРТОГОНАЛЬНЫХ ПОДГРУППАХ КЛАССИЧЕСКИХ КОМПАКТНЫХ ГРУПП ЛИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 25 II 1958)

1. Э. Картан ввел в пространстве группы Ли квадратичную дифференциальную форму, инвариантную относительно левых и правых сдвигов. У полупростых компактных групп эта форма является знакоопределенной. В настоящем сообщении излагаются условия ортогональности в смысле метрики Картана некоторых подгрупп простой компактной группы Ли G. Знание этих условий важно для некоторых задач геометрии однородных пространств, в частности для определения вполне геодезических подмногообразий однородного пространства в смысле римановой геометрии, индуцированной в нем метрикой Картана его группы движений G (ср. (1)).

2. Уточним основные понятия. Два линейных подпространства E, E' эвклидова N-мерного векторного пространства $E(N)$ пересекаются ортогонально, если ортогональное дополнение их пересечения $E \cap E'$ до E вполне ортогонально к E' и, следовательно, ортогональное дополнение $E \cap E'$ до E' вполне ортогонально к E. В частности, если $E \subset E'$, их также будем считать пересекающимися ортогонально. Два подмногообразия риманова пространства пересекаются в точке M ортогонально, если ортогональны их касательные пространства в точке M. Ортогональность подгрупп G_1, G_2 группы G понимается в этом смысле при пересечении их в единице группы.

3. Следующее предложение вытекает из теории симметрических пространств Картана (2). Пусть G_1 состоит из всех элементов G, инвариантных относительно ее инволютивного автоморфизма I (I^2 — тождественный автоморфизм). G_2 ортогональна к G_1 тогда и только тогда, когда некорый инволютивный автоморфизм группы G_2 продолжается до автоморфизма I группы G. При этом в число автоморфизмов G_2 надо включать тождественный автоморфизм и отображение $g \to g^{-1}$.

4. В дальнейшем через $O(n)$, $U(n)$ и $Sp(2n)$ обозначены, соответственно, группа всех вещественных ортогональных матриц порядка n, группа всех комплексных унитарных матриц порядка n и группа всех комплексных унитарно-симплектических матриц порядка $2n$. Через $\widetilde{O}(n)$, $\widetilde{U}(2n)$, $\widetilde{Sp}(4n)$ обозначены простейшие вещественные представления этих групп в пространствах $E(n)$, $\bar{E}(2n)$, $\widetilde{E}(4n)$ соответственно. Будем называть их $\widetilde{R}$-представлениями. Известно (3), что $\widetilde{U}(2n)$ можно рассматривать как совокупность всех ортогональных преобразований $\bar{E}(2n)$, сохраняющих определенное расслоение $\bar{E}(2n)$ на двумерные подпространства (C-структуру в $\bar{E}(2n)$). Аналогично, $Sp(4n)$ при $n > 1$ может быть задана определенным расслоением $\widetilde{E}(4n)$ на 4-мерные подпространства (q-структурой). $\widetilde{Sp}(4)$ в $\widetilde{E}(4)$ можно рассматривать как совокупность ортогональных преобразований, индуцирующих в несобственной гиперплоскости группу левых (или правых) клиффордовых сдвигов (4). В этом смысле можно говорить о противоположных (левая — правая) q-структурах в $\widetilde{E}(4)$.

Подпространство E пространства $\bar{E}(2n)$ назовем C-подпространством, если всякая плоскость C-структуры, имеющая с ним общий луч, целиком принадлежит ему. Этим самым в E также определяется C-структура. Аналогично определяются q-подпространства в $\tilde{E}(4n)$, на каждом из которых индуцируется определенная q-структура. Подпространство E' в $\bar{E}(2n)$ (в $\tilde{E}(4n)$) назовем O-подпространством, если всякое $E(2)$ C-структуры (всякое $E(4)$ q-структуры) имеет с ним либо 0-мерное, либо одномерное пересечение, причем в последнем случае оно ортогонально к E'. Подпространство $\bar{E}$ в $\tilde{E}(4n)$ назовем C-подпространством, если всякое $E(4)$ q-структуры имеет с ним либо 0-мерное, либо 2-мерное пересечение, причем в последнем случае $E(4)$ ортогонально к $\bar{E}$. Эти двумерные пересечения определяют в $\bar{E}$ C-структуру.

5. Подгруппой типа ρ группы $\tilde{O}(N)$ назовем подгруппу G_1 — прямое произведение групп $O(l_a)$, $U(m_k)$, $Sp(2n_r)$, независимо друг от друга действующих как $\tilde{R}$-представления в системе вполне ортогональных друг другу подпространств $E(l_a)$, $\bar{E}(2m_k)$, $\tilde{E}(4n_r)$ (коротко, E_a, $\bar{E}_k$, $\tilde{E}_r$) пространства $E(N)$ и оставляющих на месте все точки максимального подпространства $E(N_0)$, вполне ортогонального всем E_a, $\bar{E}_k$, $\tilde{E}_r$. Пусть подгруппа G_2 типа ρ в том же смысле связана с системой подпространств $'E(l_{a'})$, $'\bar{E}(2m_{k'})$, $'\tilde{E}(4n_{r'})$, $'E(N_0')$ (коротко, $'E_{a'}$, $'\bar{E}_{k'}$, $'\tilde{E}_{r'}$, $'E(N_0')$).

Следующая теорема доказывается при помощи теории линейных представлений групп и ассоциативных алгебр.

Теорема. *Пересечение $G_1 \cap G_2$ двух подгрупп типа ρ группы $\tilde{O}(N)$ есть прямое произведение некоторого числа групп $O(l_\alpha)$, $U(m_\varkappa)$, $Sp(2n_\rho)$, независимо друг от друга действующих во вполне ортогональной системе подпространств $E(l_\alpha\lambda_\alpha)$, $\bar{E}(2m_\varkappa\mu_\varkappa)$, $\tilde{E}(4n_\rho\nu_\rho)$ (коротко, E_α, $\bar{E}_\varkappa$, $\tilde{E}_\rho$) как, соответственно, λ_α-, $\mu_\varkappa$-, ν_ρ-кратные $\tilde{R}$-представления этих групп и оставляющих на месте все точки максимального подпространства $E(N_{00})$ (коротко, E_0), вполне ортогонального всем E_α, $\bar{E}_\varkappa$, $\tilde{E}_\rho$. Коммутатор $[G_1 \cap G_2]$ (совокупность ортогональных преобразований $E(N)$, перестановочных с каждым преобразованием из $G_1 \cap G_2$) есть прямое произведение групп $O(\lambda_\alpha)$, $U(\mu_\varkappa)$, $Sp(2\nu_\rho)$, $O(N_{00})$, независимо друг от друга действующих в той же системе вполне ортогональных подпространств как, соответственно, l_α-, $m_\varkappa$-, n_ρ-, 1-кратные $\tilde{R}$-представления.*

В $E(N)$ существуют два ортонормальных базиса B_1 и B_2 такие, что: а) *каждый вектор из B_1 принадлежит пересечению одного из пространств E_a, $\bar{E}_k$, $\tilde{E}_r$, $E(N_0)$ с одним из пространств E_α, $\bar{E}_\varkappa$, $\tilde{E}_\rho$, E_0;* b) *B_2 аналогичным образом связан с подпространствами, инвариантными относительно G_2;* c) *переход от B_1 к B_2 совершается при помощи преобразования из $[G_1 \cap G_2]$.*

Каждое из пересечений $\bar{E}_k$ (или $'\bar{E}_{k'}$) с E_α, $\bar{E}_\varkappa$, $\tilde{E}_\rho$, E_0 есть C-подпространство в $\bar{E}_k$ (или $'\bar{E}_{k'}$). Пересечения $\tilde{E}_r$ и $'\tilde{E}_{r'}$ с теми же пространствами являются q-подпространствами в $\tilde{E}_r$ или $'\tilde{E}_{r'}$.

6. Ниже приводятся некоторые известные предложения геометрии эвклидова векторного пространства $E(N)$ (см., например, ([4]), гл. I). Пусть даны два подпространства E, E'. Пусть угол между прямыми $e_1 \subset E$, $e_1' \subset E'$ принимает как функция от e_1, e_1' стационарные значения $\varphi_\xi \leqslant 90°$. Каждому φ_ξ соответствуют стационарные подпространства $E_\xi \subset E$, $E_\xi' \subset E'$, причем E_ξ образуют полную систему вполне ортогональных подпространств в E, а E_ξ' — в E'. Если $\varphi_\xi \neq 90°$, то между точками E_ξ и E_ξ' устанавливается естественное взаимно-однозначное изометрическое соответствие. Подпространства E и E', имеющие лишь один стационарный угол φ,

называются (при $\varphi \neq 90°$) паратактичными. Подпространства E, E', имеющие не более двух стационарных углов φ_1, φ_2, причем $\varphi_2 = 90°$, а стационарные подпространства E_1, E_1', соответствующие φ_1, не более чем одномерны, назовем почти ортогональными.

Будем рассматривать l-мерные подпространства $E(l)$, $2l$-мерные подпространства $\bar{E}(2l)$, каждое из которых несет определенную C-структуру, и $4l$-мерные подпространства $\tilde{E}(4l)$, каждое из которых несет определенную q-структуру. Будем говорить, что пара подпространств из этого множества находится в O-расположении, если они имеют только два стационарных угла $\varphi_1 \neq 90°$ и $\varphi_2 = 90°$, причем стационарные подпространства, соответствующие φ_1, l-мерны и являются O-подпространствами (см. п. 4) в C- или q-структуре подпространств, образующих пару. Например, в O-расположении могут находиться $E(l)$ и $\bar{E}(2l)$, $\bar{E}(2l)$ и $\tilde{E}(4l)$, $\tilde{E}(4l)$ и $'\tilde{E}(4l)$ и т. д. Паратактичность $E(l)$ и $'E(l)$ будем считать частным случаем O-расположения.

Рассмотрим подпространства $\bar{E}(2m)$, несущие C-структуры, и $\tilde{E}(4m)$, несущие q-структуры. Скажем, что два подпространства из этого множества находятся в C-расположении, если они имеют или только один $\varphi_1 \neq 90°$, или только два стационарных угла $\varphi_1 \neq 90°$, $\varphi_2 = 90°$, причем стационарные подпространства, соответствующие φ_1, $2m$-мерны и являются C-подпространствами, C-структуры которых естественным образом соответствуют друг другу.

Пусть $\tilde{E}(4l)$ несет q-структуру и $E(l)$ — его O-подпространство. Симметрия в $\tilde{E}(4l)$ относительно $E(l)$ переводит его q-структуру в некоторую другую q-структуру. Условимся говорить, что два подпространства $\tilde{E}(4l)$ и $'\tilde{E}(4l)$, несущие q-структуры, находятся в O'-расположении, если: a) они паратактичны; b) в естественном соответствии между этими пространствами q-структуре $'\tilde{E}(4l)$ соответствует в $\tilde{E}(4l)$ q-структура, получаемая из ее исходной q-структуры при помощи симметрии относительно некоторого l-мерного O-подпространства.

7. Ниже перечислены все необходимые и достаточные условия ортогональности двух подгрупп типа ρ.

A. Размерность пересечения пространства E_α с пространствами E_a, $'E_{a'}$ должна равняться либо 0, либо l_α, с $\bar{E}_k$, $'\bar{E}_{k'}$ — либо 0, либо $2l_\alpha$, с $\tilde{E}_r$, $'\tilde{E}_{r'}$ — либо 0, либо $4l_\alpha$. Обозначаем ненулевые пересечения E_α с E_a через $E_{\alpha a}$, с $'E_{\alpha'}$ — через $'E_{\alpha a'}$, с $\bar{E}_k$ — через $\bar{E}_{\alpha k}$ и т. д. Каждое из пространств $E_{\alpha a}$, $\bar{E}_{\alpha k}$, $\tilde{E}_{\alpha r}$ должно находиться в O-расположении с каждым $'E_{\alpha a'}$, $'E_{\alpha k'}$, каждое $E_{\alpha a}$, $\bar{E}_{\alpha k}$ — с каждым $'\tilde{E}_{\alpha r'}$. Пространства $\tilde{E}_{\alpha r}$ и $'\tilde{E}_{\alpha r'}$ находятся либо в O-расположении, либо в O'-расположении (см. п. 6). При $\alpha = \text{const}$ стационарный угол между любыми двумя $E_{\alpha a}$, $'E_{\alpha a'}$ один и тот же и равен x_α; отличный от 90° стационарный угол между двумя любыми $E_{\alpha a}$, $'\bar{E}_{\alpha k'}$ или $'E_{\alpha a'}$, $\bar{E}_{\alpha k}$ один и тот же и равен u_α; то же верно для любых $E_{\alpha a}$, $'\tilde{E}_{\alpha r'}$ и $'E_{\alpha a'}$, $\tilde{E}_{\alpha r}$ — их угол v_α, любых $\bar{E}_{\alpha k}$, $'\tilde{E}_{\alpha k'}$ — угол y_α, любых $\bar{E}_{\alpha k}$, $'\tilde{E}_{\alpha r'}$ и $\bar{E}_{\alpha k'}$, $\tilde{E}_{\alpha r}$ — угол w_α, $\tilde{E}_{\alpha r}$ и $'\tilde{E}_{\alpha r'}$ — их угол в случае O-расположения z_α, а в скучае O'-расположения $''z_\alpha$. Должны иметь место соотношения $\cos z_\alpha = \sqrt{2}\cos w_\alpha = 2\cos z'_\alpha = 2\cos v_\alpha = 2\cos y_\alpha = 2\sqrt{2}\cos u_\alpha = 4\cos x_\alpha$.

Пространство $\bar{E}_\varkappa$ может иметь ненулевые пересечения лишь с $\bar{E}_k$, $'\bar{E}_{k'}$ — размерности $2m_\varkappa$ и с $\tilde{E}_r$, $'\tilde{E}_{r'}$ — размерности $4m_\varkappa$. Обозначим эти пересечения через $\bar{E}_{\varkappa k}$, $'\bar{E}_{\varkappa k'}$, $\tilde{E}_{\varkappa r}$, $'\tilde{E}_{\varkappa r'}$. Каждое $\bar{E}_{\varkappa k}$, $\tilde{E}_{\varkappa r}$ должно находиться в C-расположении (см. п. 6) с каждым $'\bar{E}_{\varkappa k'}$, $'\tilde{E}_{\varkappa r'}$. При $\varkappa = \text{const}$ стационарный угол между $\bar{E}_{\varkappa k}$, $'\bar{E}_{\varkappa k'}$ один и тот же и равен $y_\varkappa$; отличный от 90°

стационарный угол между $\bar{E}_{\varkappa k}$, $'\bar{E}_{\varkappa r'}$ или $'\bar{E}_{\varkappa k'}$, $\tilde{E}_{\varkappa r}$ один и тот же, равный $w_\varkappa$; то же верно для $\tilde{E}_{\varkappa r}$, $'\bar{E}_{\varkappa r'}$ — их угол $z_\varkappa$. Должны выполняться соотношения $\cos z_\varkappa = \sqrt{2}\cos w_\varkappa = 2\cos y_\varkappa$. Каждое $\tilde{E}_\rho$ может иметь ненулевые пересечения лишь с $\tilde{E}_r$, $'\tilde{E}_{r'}$ размерностей $4n$ (обозначим их $\tilde{E}_{\rho r}$, $'\tilde{E}_{\rho r'}$). При $\rho = \text{const}$ каждая пара $\tilde{E}_{\rho r}$, $'\tilde{E}_{\rho r'}$ паратактична, их стационарные углы одинаковы, а q-структуры этих подпространств, в силу паратактичности, соответствуют друг другу.

B. Никакая пара подпространств, одно из которых принадлежит серии E_a, $\bar{E}_k$, $\tilde{E}_r$, а другое серии $'E_a$, $'\bar{E}_{k'}$, $'\tilde{E}_{r'}$, не может иметь одновременно ненулевых пересечений с двумя подпространствами из серии E_α, $\bar{E}_\varkappa$, $\tilde{E}_\rho$. Если указанная пара подпространств имеет ненулевые пересечения с одним из подпространств серии E_α, $\bar{E}_\varkappa$, $\tilde{E}_\rho$, она обязана пересекать E_0 по паре вполне ортогональных между собой подпространств.

C. Обозначим через E_{0a}, $'E_{0a'}, \ldots, '\tilde{E}_{0r'}$ пересечения подпространств E_a, $'E_{a'}, \ldots, 'E_{r'}$ с E_0. Каждое подпространство E_{0a}, $\bar{E}_{0k}$, $\tilde{E}_{0r}$ должно быть почти ортогонально каждому $'E_{0a'}$, $'\bar{E}_{0k'}$, а каждое E_{0a}, $\bar{E}_{0k}$ — каждому $'\tilde{E}_{0r'}$. Подпространства $\tilde{E}_{0r}$, $'\tilde{E}_{0r'}$ должны быть либо почти ортогональны, либо иметь два стационарных угла $\varphi_1 \neq 90°$, $\varphi_2 = 90°$, причем стационарные подпространства, соответствующие φ_1, — 4-мерные q-подпространства в $\tilde{E}_{0r}$, $'\tilde{E}_{0r'}$. В силу соответствия между этими паратактичными подпространствами их q-структуры должны быть противоположны (см. п. 4).

8. Все конфигурации подпространства и их C- и q-структур, встречающиеся в п. 8, действительно осуществляются при произвольных l_α, $m_\varkappa$, n_ρ, N_{00} и при λ_α, $\mu_\varkappa$, ν_ρ, равных степеням числа 2 (включая в некоторых случаях нулевую степень).

9. Если две подгруппы типа ρ принадлежат некоторой подгруппе группы $\tilde{O}(N)$, например $\tilde{U}(N)$ или $\tilde{S}p(N)$, формулировка условий их ортогональности во многом упрощается.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. К. Рашевский, Тр. семинара по векторн. и тензорн. анализу, 9, 49 (1952). [2] Э. Картан, Геометрия групп Ли и симметрические пространства, М., 1949. [3] Б. А. Розенфельд, Матем. сборн., 24, № 1, 53 (1949). [4] Б. А. Розенфельд, Неевклидовы геометрии, М.— Л., 1955.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

В. М. ВОЛОСОВ

УРАВНЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ С МЕДЛЕННО ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ ПАРАМЕТРАМИ

(*Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 21 II 1958*)

§ 1. Постановка задачи. Рассматривается система

$$\frac{d}{dt}[m(\vec{\mu})\dot{x}] + Q(\vec{\mu}, x) = \varepsilon f(x, \dot{x}, \vec{\mu}), \quad \dot{\vec{\mu}} = \varepsilon\vec{\varphi}(x, \dot{x}, \vec{\mu}), \tag{1}$$

где ε — малый параметр; $\vec{\mu} = \{\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n\}$; $\vec{\varphi} = \{\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n\}$. В этой системе первое уравнение рассматривается как уравнение колебаний с одной степенью свободы переменной массы $m > 0$ с координатой x и скоростью $\dot{x}$ под действием силы Q и малого возмущения εf; $\vec{\mu}$ представляет совокупность n параметров $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$, от которых зависят m, Q, f. Уравнение $\dot{\vec{\mu}} = \varepsilon\vec{\varphi}$ описывает изменение параметров μ_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ колебательной системы; ε характеризует малость возмущающей силы εf и медленность изменения μ_i, так как $\dot{\mu}_i \sim \varepsilon$. Если $\vec{\varphi}$ не зависит от x, $\dot{x}$, то уравнение $\dot{\vec{\mu}} = \varepsilon\vec{\varphi}$ интегрируется независимо от уравнения колебаний и его решение есть $\vec{\mu} = \vec{\mu}(\varepsilon t)$. Тогда первое уравнение (1) переходит в уравнение типа $\frac{d}{dt}[m(\tau)\dot{x}] + Q(\tau, x) = \varepsilon f(x, \dot{x}, \tau)$ $(\tau = \varepsilon t$ — «медленное время»), которое изучалось в ([3], [5], [8]). В общем случае $\partial\vec{\varphi}/\partial x$, $\partial\vec{\varphi}/\partial\dot{x} \neq 0$, и тогда (1) представляет собой обобщение упомянутой задачи.

Рассмотрим решение (1), удовлетворяющее начальным условиям $x(0) = x_0$, $\dot{x}(0) = x_0(x_0^2 + \dot{x}_0^2 \neq 0)$. $\vec{\mu}(0) = \vec{\mu}_0$ на большом интервале $t \sim 1/\varepsilon$. Предположим, что в рассматриваемой области $\operatorname{sign} Q = \operatorname{sign} x$ и что уравнение $m(\vec{\mu})\ddot{x} + Q(\vec{\mu}, x) = 0$ (здесь $\vec{\mu}$ — независимый параметр) имеет в соответствующей области изменения начальных значений и $\vec{\mu}$ лишь периодические решения. При этих условиях и некоторых других ограничениях $x(t, \varepsilon)$ — решение (1) при достаточно малых ε на интервале $t \sim 1/\varepsilon$ колеблется около положения равновесия $x = 0$, причем максимумы и минимумы чередуются. Требуется вывести формулы для амплитуды колебаний и параметра $\vec{\mu}$.

§ 2. Основные результаты. Существуют функции $F_1(\varepsilon t) < 0$, $F_2(\varepsilon t) < 0$ и $\vec{\mu}(\varepsilon t)$, обладающие следующими свойствами: на интервале $t \sim 1/\varepsilon$ F_1 и F_2 с погрешностью $\sim \varepsilon$ описывают соответственно максимумы и минимумы $x(t, \varepsilon)$, а $\vec{\mu}(\varepsilon t)$ с той же точностью описывает изменение $\vec{\mu}$. F_1, F_2 и $\vec{\mu}$ связаны конечным уравнением

$$\int_{F_2}^{F_1} Q(\vec{\mu}, x)\,dx = 0, \tag{2}$$

остальные $(n + 1)$ соотношения для нахождения неизвестных функций F_k, μ_i $(k = 1, 2;\ i = 1, 2, \ldots, n)$ определяются системой уравнений

$$\dot{I} = \varepsilon A + \varepsilon B, \quad \dot{\vec{\mu}} = \varepsilon \vec{\varphi}, \tag{3}$$

где

$$I \equiv 2m^{1/2} \sum_{k=1}^{2} (-1)^{k+1} \int_0^{F_k} dx \left(2 \int_x^{F_k} Q(\vec{\mu}, z)\, dz \right)^{1/2}; \tag{4}$$

$$A \equiv \sum_{i,\,k=1}^{2} (-1)^{i+k+1} \int_0^{F_k} f\left[x, (-1)^i m^{-1/2} \left(2 \int_x^{F_k} Q(\vec{\mu}, z)\, dz \right)^{1/2}, \vec{\mu} \right] dx; \tag{5}$$

$$B \equiv m^{-1/2} \sum_{i,\,k=1}^{2} (-1)^{k+1} \int_0^{F_k} \left\{ \vec{\varphi}\left[x, (-1)^i m^{-1/2} \left(2 \int_x^{F_k} Q(\vec{\mu}, z)\, dz \right)^{1/2}, \vec{\mu} \right] - \bar{\vec{\varphi}} \right\} \times$$

$$\times \left(2 \int_x^{F_k} Q(\vec{\mu}, z)\, dz \right)^{-1/2} \int_0^{x} \nabla_\mu \left[Q(\vec{\mu}, z)\, m(\vec{\mu}) \right] dz; \tag{6}$$

$$\bar{\vec{\varphi}} \equiv T^{-1} m^{1/2} \sum_{i,\,k=1}^{2} (-1)^{k+1} \int_0^{F_k} \vec{\varphi}\left[x, (-1)^i m^{-1/2} \left(2 \int_x^{F_k} Q(\vec{\mu}, z)\, dz \right)^{1/2}, \vec{\mu} \right] \times$$

$$\times \left(2 \int_x^{F_k} Q(\vec{\mu}, z)\, dz \right)^{-1/2} dx; \tag{7}$$

$$T \equiv 2m^{1/2} \sum_{k=1}^{2} (-1)^{k+1} \int_0^{F_k} dx \left(2 \int_x^{F_k} Q(\vec{\mu}, z)\, dz \right)^{-1/2}, \tag{8}$$

где $\nabla_\mu = \{\partial/\partial\mu_1, \partial/\partial\mu_2, \ldots, \partial/\partial\mu_n\}$ — оператор Гамильтона. Начальные значения для (3) определяются уравнениями

$$2 \int_{x_0}^{F_k(0)} Q(\vec{\mu}_0, x)\, dx = m(\vec{\mu}_0)\, \dot{x}_0^2, \quad \vec{\mu}(0) = \vec{\mu}_0, \quad \operatorname{sign} F_k(0) = (-1)^{k+1} \quad (k = 1, 2), \tag{9}$$

где x_0, $\dot{x}_0$, $\vec{\mu}_0$ — заданные начальные значения для решения (1). Период колебаний T выражается с погрешностью $\sim\varepsilon$ формулой (8), в которой за t берется произвольный момент времени в пределах рассматриваемого периода.

Для нахождения F_k, μ_i $(k = 1, 2;\ i = 1, 2, \ldots, n)$ следует найти начальные значения из (9), исключить одну из неизвестных функций с помощью (2) из (3), а затем решить (3) с найденными начальными значениями.

$x(t, \varepsilon)$ в общем случае колеблется в несимметричных пределах, т. е. $F_1 \neq -F_2$; $\dot{x}$ также колеблется, но в рассматриваемом приближении всегда в симметричных пределах. Амплитуда $\dot{x}$ равна $\pm\sqrt{2E/m}$, где

$$E \equiv \int_0^{F_1} Q(\vec{\mu}, x)\, dx = \int_0^{F_2} Q(\vec{\mu}, x)\, dx. \tag{10}$$

После нахождения F_k, μ_i можно найти E и вычислить амплитуду $\dot{x}$, а также найти период по формуле (8). Преобразуя (3), можно вывести уравнения для непосредственного вычисления E:

$$\dot{E} = \varepsilon \{ (A + B_1)\, T^{-1} - m^{-1} E \bar{\vec{\varphi}} \nabla_\mu m \}, \quad \dot{\vec{\mu}} = \varepsilon \bar{\vec{\varphi}}, \tag{11}$$

где

$$B \equiv m^{-1/2} \sum_{i,\,k=1}^{2} (-1)^{k+1} \int_0^{F_k} \vec{\varphi}\left[x, (-1)^i m^{-1/2} \left(2 \int_x^{F_k} Q(\vec{\mu}, z)\, dz \right)^{-1/2}, \vec{\mu} \right] \times$$

$$\times \left(2 \int_x^{F_k} Q(\vec{\mu}, z)\, dz \right)^{-1/2} \int_0^{x} \nabla_\mu \left[Q(\vec{\mu}, z)\, m(\vec{\mu}) \right] dz,$$

а A, $\vec{\bar{\varphi}}$, T определяются формулами (5), (7), (8). Уравнения (11) независимо от (3) можно рассматривать как уравнения для F_k, μ_i, однако в форме (3) эти уравнения проще и в большинстве случаев легче интегрируются. Развитые методы позволяют найти F_k, μ_i с большой точностью.

§ 3. Физическая интерпретация результатов; примеры. Интеграл $I = \oint p\,dp = \int_T m\dot{x}^2 dt$ $(p = m\dot{x},\ q = x)$ называется интегралом действия. Если в первом уравнении (1) положить $\vec{\mu} = \text{const}$, $f \equiv 0$, то получится порождающее уравнение $m(\vec{\mu})\ddot{x} + Q(\vec{\mu}, x) = 0$ с функцией Гамильтона $H = \frac{p^2}{2m(\vec{\mu})} + \int_0^q Q(\vec{\mu}, z)\,dz$. Для решений порождающего уравнения $I = \text{const}$, а для (1) I является, вообще говоря, переменной величиной, поскольку амплитуда x и параметр $\vec{\mu}$ изменяются со временем. (4) представляет с погрешностью $\sim\varepsilon$ интеграл действия для (1); εA, согласно (5), приближенно представляет работу возмущающей силы за период: $\varepsilon A = \varepsilon\int_T f\dot{x}\,dt$; εB, согласно (6), можно записать в виде $\varepsilon B = \varepsilon\int_T (\vec{\varphi} - \vec{\bar{\varphi}})\nabla_\mu H\,dt$. Так как $\dot{\vec{\mu}} = \varepsilon\vec{\varphi}$, то $\varepsilon(\vec{\varphi} - \vec{\bar{\varphi}})$ есть отклонение скорости изменения $\vec{\mu}$ от ее усредненного значения, поскольку, согласно (7), $\vec{\bar{\varphi}} = T^{-1}\int_T \vec{\varphi}\,dt$. Следовательно, εB с точностью до ε включительно есть виртуальное изменение H за период, вызванное виртуальным изменением $\vec{\mu}$ со скоростью $\varepsilon(\vec{\varphi} - \vec{\bar{\varphi}})$. Таким образом, (3) записывается в виде

$$\dot{I} = \varepsilon\int_T f\dot{x}\,dt + \varepsilon\int_T (\vec{\varphi} - \vec{\bar{\varphi}})\nabla_\mu H\,dt, \quad \dot{\vec{\mu}} = \varepsilon\vec{\bar{\varphi}}. \tag{12}$$

Система (12) описывает изменение интеграла действия I. Скорость его изменения равна работе возмущающей силы εf, сложенной с виртуальной работой изменения $\vec{\mu}$.

Если $f \equiv 0$, т. е. отсутствует возмущение, и $\vec{\varphi} \equiv \vec{\bar{\varphi}}$, т. е. параметр $\vec{\mu}$ изменяется не только медленно, но и с медленно изменяющейся скоростью $\dot{\vec{\mu}} = \varepsilon\vec{\bar{\varphi}}[F_k(\varepsilon t), \vec{\mu}(\varepsilon t)]$, то (12) ((3)) имеет интеграл $I = \text{const}$, т. е. в этом случае I является адиабатическим инвариантом и в течение $t \sim 1/\varepsilon$ с точностью до ε не изменяется. Этот результат известен в физической литературе ([1], [2]). В ряде случаев при $f \neq 0$, $\vec{\varphi} \neq \vec{\bar{\varphi}}$ I также может быть адиабатическим инвариантом, если $\varepsilon\int_T \{f\dot{x} + (\vec{\varphi} - \vec{\bar{\varphi}})\nabla_\mu H\}\,dt \equiv 0$. В общем же случае, как показывает (12) ((3)), I не является инвариантным и в течение $t \sim 1/\varepsilon$ может измениться, вообще говоря, на конечную величину. (10) показывает, что E — приближенное выражение полной энергии колебаний (1). Уравнение (11) можно записать в виде

$$\dot{E} = \varepsilon T^{-1}\int_T f\dot{x}\,dt + \varepsilon T^{-1}\int_T \vec{\varphi}\nabla_\mu H\,dt, \quad \dot{\vec{\mu}} = \vec{\varphi}. \tag{13}$$

Уравнение (13) описывает изменение энергии: скорость ее изменения равна средней за период мощности силы εf, сложенной с мощностью, затраченной на изменение $\vec{\mu}$.

Если решение порождающего уравнения известно в явном виде, то асимптотику (1) можно получить непосредственно из (12) или (13). В общем случае решение $m(\vec{\mu})\ddot{x} + Q(\vec{\mu}, x) = 0$ нельзя записать как явную известную функцию t, произвольных постоянных и $\vec{\mu}$; тогда следует использовать систему (3) (или (11)), для интегрирования которой знания этого решения не требуется.

Уравнения, описывающие изменение интеграла действия, энергии и параметра $\vec{\mu}$ на интервале $t \sim 1/\varepsilon$, записанные в форме (12), (13), справедливы не только для системы (1), порождающее уравнение которой имеет функцию Гамильтона частного вида $H = \frac{p^2}{2m} + \int_0^q Q\,dx$, но и для более общих систем вида $\dot{q} = \partial H/\partial p + \varepsilon F(p, q, \vec{\mu})$, $\dot{p} = -\partial H/\partial q + \varepsilon f(p, q, \vec{\mu})$, $\dot{\vec{\mu}} = \varepsilon\vec{\varphi}(p, q, \vec{\mu})$, где $H(p, q, \vec{\mu})$ — произвольная функция Гамильтона порождающей системы $\dot{q} = \partial H/\partial p$, $p = -\partial H/\partial q$ ($\vec{\mu} = \text{const}$), имеющей периодические решения. Эти результаты могут быть распространены также и на некоторые колебательные системы со многими степенями свободы.

Рассмотрим в качестве примеров две системы:

$$\text{а)}\ \ddot{x} + \mu^2 x = 0,\quad \dot{\mu} = \varepsilon\dot{x}^2; \qquad \text{б)}\ \ddot{x} + \mu^2 x = 0,\quad \dot{\mu} = \varepsilon x^2. \tag{14}$$

Здесь μ — собственная частота колебаний, изменение которой зависит от $\dot{x}$ или x. Для (14) $F_1 = -F_2 = F$. Составляя (3) и интегрируя, находим соответственно: а) $F = \frac{1}{c_1}\left(\frac{\varepsilon t}{4} + c_2\right)^{-3/2}$, $\mu = c_1^2\left(\frac{\varepsilon t}{4} + c_2\right)^2$, т. е. $F \sim \mu^{-3/4}$; б) $F = (c_1\varepsilon t + c_2)^{-1/3}$, $\mu = \frac{3}{4c_1}(c_1\varepsilon t + c_2)^{2/3}$, $F \sim \mu^{-1/2}$. Из (3) следует, что для (14) $I \neq \text{const}$. Возьмем теперь для сравнения уравнение $\ddot{x} + k^2 x = 0$, где: а) $k \equiv \mu(\varepsilon t) = c_1\left(\frac{\varepsilon t}{4} + c_2\right)^2$; б) $k \equiv \mu(\varepsilon t) = \frac{3}{4c_1}(c_1\varepsilon t + c_2)^{2/3}$. Для этого уравнения I — адиабатический инвариант и $F \sim \mu^{-1/2}$ (это известный результат метода ВБК). Таким образом, если заменить в (14) медленно изменяющуюся частоту μ ее нулевым приближением, то получается совершенно иной закон изменения амплитуды.

Ограничения, при которых справедливы приведенные результаты, совпадают в основном с условиями, указанными в [8], поэтому мы их здесь подробно не формулируем. Заметим лишь, что в дополнение к этим условиям достаточно потребовать для $\vec{\varphi}$ непрерывности и непрерывной дифференцируемости по x, x, μ_i в рассматриваемой области, а для m, Q, f — наличия таких производных по μ_i, которые в [8] указаны для аргумента $\tau = \varepsilon t$. Отметим, что системы, сходные по форме с (1), рассматривались в [6,7].

Автор пользуется случаем выразить признательность акад. Н. Н. Боголюбову за внимание к настоящей работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. Крутков, ЖРФХО, вв. 1—9 (1921) [2] Л. Бриллюэн, Атом Бора, 1935. [3] Ю. А. Митропольский, Нестационарные процессы в нелинейных колебательных системах, 1955. [4] Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Укр. матем. журн., № 7 (1955) [5] Н. Н. Боголюбов, Ю. А. Митропольский, Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний, 1955. [6] Л. С. Понтрягин, Изв. АН СССР, сер. матем., **21**, № 5 (1957). [7] Е. Ф. Мищенко, Изв. АН СССР, сер. матем., **21**, № 5 (1957). [8] В. М. Волосов, ДАН, **106**, № 1 (1956); **114**, № 6 (1957); **115**, № 1 (1957); **117**, № 6 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

М. А. ЕВГРАФОВ

ОБ АСИМПТОТИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ РЕШЕНИЙ РАЗНОСТНЫХ УРАВНЕНИЙ

(*Представлено академиком М. В. Келдышем 10 II 1958*)

Для разностного уравнения вида

$$y(n+k)+\sum_{m=1}^{k} a_m(n)\,y(n+k-m)=0, \tag{1}$$

коэффициенты которого удовлетворяют условиям

$$\lim_{n\to\infty} a_m(n)=a_m, \quad m=1,2,\ldots,k;$$

$$\lambda^k+a_1\lambda^{k-1}+\ldots+a_k=(\lambda-\lambda_1)\ldots(\lambda-\lambda_k), \quad |\lambda_i|\neq|\lambda_j|, \quad i\neq j,$$

известна теорема Перрона [1–4], утверждающая, что любое решение уравнения (1) имеет вид

$$y(n)=C_1y_1(n)+\ldots+C_ky_k(n), \tag{2}$$

где

$$\lim_{n\to\infty}\frac{y_m(n)}{y_m(n+1)}=\lambda_m.$$

Утверждения теоремы Перрона относительно асимптотического поведения решений $y_m(n)$ можно существенно уточнить, если сделать некоторые дополнительные предположения о правильности приближения коэффициентов $a_m(n)$ к их предельным значениям.

Теорема 1. *Пусть коэффициенты уравнения* (1) *удовлетворяют условиям*

$$a_k(n)\neq 0, \quad n\geqslant 1; \qquad \lim_{n\to\infty} a_m(n)=a_m, \quad \sum^{\infty}|a_m(n+1)-a_m(n)|<\infty$$
$$(m=1,2,\ldots,k);$$

$$\lambda^k+a_1\lambda^{k-1}+\ldots+a_k=(\lambda-\lambda_1)\ldots(\lambda-\lambda_k); \quad \lambda_i\neq\lambda_j,\ i=j, \quad \lambda_i\neq 0$$
$$(i,j=1,2,\ldots,k).$$

Положим

$$P_n(\lambda)=\lambda^k+a_1(n)\lambda^{k-1}+\ldots+a_k(n)=(\lambda-\lambda_1(n))\ldots(\lambda-\lambda_k(n)),$$
$$\lim_{n\to\infty}\lambda_m(n)=\lambda_m.$$

Любое решение уравнения (1) *имеет вид* (2), *где*

$$y_m(n)\sim\lambda_m^{-1}(1)\ldots\lambda_m^{-1}(n), \quad n\to\infty.$$

Аналогичный результат легко получается и для систем разностных уравнений.

Пусть дана система

$$y(n+1)=\mathbf{A}(n)\,y(n), \tag{3}$$

где

$$y(n)=\{y_1(n),\ldots,y_k(n)\}, \quad \mathbf{A}(n)=(a_{ij}(n))_1^k.$$

Обозначим через $\lambda_m(n)$, $m=1,2,\ldots,k$, собственные значения матрицы $\mathbf{A}(n)$ (для простоты будем считать, что $\lambda_m(n)$ различны для всех $n\geqslant 1$), а через $t_m(n)=\{t_{m1}(n),\ldots,t_{mk}(n)\}$ соответствующие им собственные вектора и, наконец, $\mathbf{T}(n)=(t_{ij}(n))_1^k$.

Теорема 2. *Пусть*

$$\sum_{n=1}^{\infty}|a_{ij}(n+1)-a_{ij}(n)|<\infty,\quad i,j=1,2,\ldots,k;\qquad \lim_{n\to\infty}\mathbf{A}(n)=\mathbf{A}.$$

Тогда, как нетрудно видеть, существуют пределы (при соответствующем выборе индексов $\lambda_m(n)$)

$$\lambda_m=\lim_{n\to\infty}\lambda_m(n),\quad \mathbf{T}=\lim_{n\to\infty}\mathbf{T}\ (n).$$

Если $\lambda_{m_1}\neq 0$, $m=1,2,\ldots,k$; $\lambda_m(n)\neq 0$, $n\geqslant 1$, $m=1,2,\ldots,k$; $\lambda_i\neq\lambda_j$, $i\neq j$, то любое решение системы (3) *имеет вид* (2), *где*

$$y_m(n)\sim\lambda_m^{-1}(1)\ldots\lambda_m^{-1}(n)\cdot\mathbf{T}\,e_m(n);$$
$$e_m(n)=\{e_{m1}(n),\ldots,e_{mk}(n)\},\quad \lim_{n\to\infty}e_{ij}(n)=\delta_{ij}.$$

Утверждения теорем 1 и 2 можно обобщить на случай, когда $\lambda_m(n)$ могут неограниченно возрастать или стремиться к нулю. Мы приведем формулировку подобного обобщения теоремы 1.

Положим, как и выше:

$$P_n(\lambda)=\lambda^k+a_1(n)\lambda^{k-1}+\ldots+a_k(n)=(\lambda-\lambda_1(n))\ldots(\lambda-\lambda_k(n)),$$
$$P_{n,m}(\lambda)=\frac{P_n(\lambda)}{\lambda-\lambda_m(n)}.$$

Теорема 3. *Если коэффициенты уравнения* (1) *удовлетворяют условиям*

$$a_k(n)\neq 0,\quad n\geqslant 1;\qquad \sum_{n=1}^{\infty}\left|\frac{\lambda_i(n)\,P_{n+1,j}(\lambda_i(n))}{\lambda_j(n)\,P_{n+1,j}(\lambda_j(n))}\right|<\infty,\ i\neq j,\ i,j=1,2,\ldots,k,\quad (4)$$

то любое решение уравнения (1) *имеет вид* (2), *где*

$$y_m(n)\sim\mu_m(1)\ldots\mu_m(n),\quad \mu_m(n)=\frac{P_{n+1,m}(\lambda_m(n+1))}{\lambda_m(n)\,P_{n+1,m}(\lambda_m(n))}.$$

Перейдем к разностным уравнениям бесконечного порядка.

Рассмотрим рекуррентное соотношение

$$y_n+\sum_{m=1}^{n}a_{m,n}y_{n-m}=0,\quad y_0=1.\qquad (5)$$

Обозначим

$$P_n(\lambda)=1+\sum_{m=1}^{n}a_{m,n}\lambda^m$$

и предположим, что существует функция $\varphi(n)$, обладающая следующими свойствами:

1. При $|\lambda|<\varphi(n)$ функция $P_n(\lambda)$ имеет ровно k простых нулей, скажем, $\lambda_1(n),\ldots,\lambda_k(n)$.

2. $$\lim_{n\to\infty}\max_{|z|=1}\left|\frac{P_{n+1}\left(\frac{z}{\varphi(n+1)}\right)}{P_n\left(\frac{z}{\varphi(n)}\right)}\right|=1.$$

Теорема 4. *Положим* $P_{n,m}(\lambda)=\dfrac{P_n(\lambda)}{\lambda-\lambda_m(n)}$. *Если*

$$\lim_{n\to\infty}\frac{P_{n+1,i}(\lambda_i(n))}{P_{n+1,i}(\lambda_i(n+1))}=1,\quad \sum_{n=1}^{\infty}\left|\frac{\lambda_i(n)\,P_{n+1,j}(\lambda_i(n))}{\lambda_j(n)\,P_{n+1,j}(\lambda_j(n))}\right|<\infty,\ i\neq j,\ i,j=1,2,\ldots,k, \tag{6}$$

то имеет место соотношение ($\varepsilon>0$ *произвольно мало*)

$$y_n=\sum_{m=1}^{k}C_m y_n^{(m)}+O\left((1+\varepsilon)^n\varphi(1)\ldots\varphi(n)\right),$$

$$y_n^{(m)}\sim\mu_m(1)\ldots\mu_m(n),\quad \mu_m(n)=\frac{P_{n+1,m}(\lambda_m(n+1))}{\lambda_m(n)\,P_{n+1,m}(\lambda_m(n))}.$$

Рассмотрим еще бесконечную систему линейных уравнений вида

$$y_n+\sum_{m=1}^{\infty}a_{m,n}y_{m+n}=0,\quad n=1,2,\ldots, \tag{7}$$

и предположим, что найдется такая функция $\varphi(n)$, что ряды

$$P_n(\lambda)=1+\sum_{m=1}^{\infty}a_{m,n}\lambda^m$$

сходятся при $|\lambda|\leqslant\varphi(n)$ и выполняются условия 1 и 2.

Теорема 5. *Если* (6) *имеет место, то любое решение уравнения* (7), *удовлетворяющее условию*

$$y_n=O\left((1-\varepsilon)^n\varphi(1)\ldots\varphi(n)\right),\quad \varepsilon>0,$$

имеет вид $y_n=C_1y_n^{(1)}+\ldots+C_ky_n^{(k)}$, *где* $y_n^{(m)}$ — *те же, что в теореме* 4.

Применение теорем 4 и 5 дает интересные уточнения результатов, полученных в ([5]) и отчасти в ([6]).

Рассмотрим теперь дифференциальное уравнение

$$y^{(k)}+\sum_{m=1}^{k}a_m(x)\,y^{(k-m)}=0,\quad 0\leqslant x<\infty, \tag{8}$$

коэффициенты которого дважды непрерывно дифференцируемые функции.

Введем обозначения

$$P(x;\lambda)=\lambda^k+a_1(x)\lambda^{k-1}+\ldots+a_k(x)=(\lambda-\lambda_1(x))\ldots(\lambda-\lambda_k(x)),$$

$$P_m(x;\lambda)=\frac{P(x;\lambda)}{\lambda-\lambda_m(x)},\quad P'_m(x;\lambda)=\frac{\partial}{\partial\lambda}P_m(x;\lambda).$$

Теорема 6. *Если*

$$\int_0^{\infty}\left|\frac{d}{dx}\,\frac{\lambda_i'(x)}{\lambda_j(x)-\lambda_i(x)}\,\frac{P_j'(x;\lambda_i(x))}{P_j(x;\lambda_j(x))}\right|dx<\infty,\quad i,j=1,2,\ldots,k,\ i\neq j,$$

то любое решение уравнения (8) *имеет вид* $y=C_1y_1+\ldots+C_ky_k$, *где*

$$y_m(x)\sim\exp\left\{\int_0^x\mu_m(t)\,dt\right\},\quad \mu_m(x)=\lambda_m(x)-\lambda_m'(x)\,\frac{P_m'(x;\lambda_m(x))}{P_m(x;\lambda_m(x))}.$$

Рассмотрим интегральное уравнение вида

$$y(x)+\int_0^x a(x,x-t)\,y(t)\,dt=\delta(x),\quad 0\leqslant x<\infty, \tag{9}$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция, а $a(x,t)$ имеет две непрерывных производных

по x (по t функция $a(x,t)$ может быть обобщенной функцией). Обозначим

$$P(x;\lambda) = 1 + \int_0^x a(x,t)\, e^{-\lambda t} dt$$

и предположим, что существует функция $\varphi(x)$, удовлетворяющая условиям:

1*. В полуплоскости $\operatorname{Re}\lambda > \varphi(x)$ функция $P(x;\ \lambda)$ имеет ровно k простых нулей, скажем, $\lambda_m(x)$, $m = 1,\ 2,\ \ldots,\ k$.

2*. Найдется такое α, что $\lambda^\alpha P(x;\ \lambda) \to \infty$ при $|\operatorname{Im}\lambda| \to \infty$ равномерно по $\operatorname{Re}\lambda$, $\varphi(x) \leqslant \operatorname{Re}\lambda < \infty$.

3*. Равномерно по λ на любом конечном отрезке прямой $\operatorname{Re}\lambda = 1$

$$\lim_{n\to\infty} \frac{d}{dx} \ln P\left(x; \frac{\lambda}{\varphi(x)}\right) = 0.$$

Теорема 7. *Положим*

$$P_m(x;\lambda) = \frac{P(x;\lambda)}{\lambda - \lambda_m(x)}, \quad P'_m(x;\ \lambda) = \frac{\partial}{\partial\lambda} P_m(x;\lambda).$$

Если

$$\lim_{x\to\infty} \lambda'_i(x) \frac{P'_i(x;\lambda_i(x))}{P_i(x;\lambda_i(x))} = 0, \qquad \int_0^\infty \left| \frac{d}{dx} \frac{\lambda'_i(x) P'_j(x;\lambda_i(x))}{\lambda_j(x) - \lambda_i(x) P_j(x;\lambda_j(x))} \right| dx < \infty, \quad (10)$$

$$i,\ j = 1,\ 2,\ \ldots,\ k,\ i \neq j,$$

то для решения уравнения (9) *имеем* ($\varepsilon > 0$ *произвольно мало*)

$$y(x) = \sum_{m=1}^{k} C_m y_m(x) + O\left(\exp\left\{(1+\varepsilon)\int_0^x \varphi(t)\, dt\right\}\right),$$

где

$$y_m(x) \sim \exp\left\{\int_0^x \mu_m(t)\, dt\right\}, \quad \mu_m(x) = \lambda_m(x) - \lambda'_m(x) \frac{P'_m(x;\lambda_m(x))}{P_m(x;\lambda_m(x))}. \quad (11)$$

Рассмотрим, наконец, интегральное уравнение вида

$$y(x) + \int_x^\infty a(x,\ t-x)\, y(t)\, dt = 0, \quad 0 \leqslant x < \infty, \quad (12)$$

где $a(x,t)$, по-прежнему, предполагаем имеющей две непрерывных производных по x. Предположим, что найдется такая $\varphi(x)$, что интеграл, входящий в формулу

$$P(x;\lambda) = 1 + \int_0^\infty a(x,t)\, e^{-\lambda t} dt,$$

равномерно сходится в полуплоскости $\operatorname{Re}\lambda \geqslant \varphi(x)$ и выполняются условия 1*, 2*, 3*.

Теорема 8. *Если* (10) *имеет место, то справедливо утверждение теоремы* 6.

Поступило
8 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. О. Гельфонд, Исчисление конечных разностей, М., 1952. [2] А. О. Гельфонд, И. М. Кубенская, Изв. АН СССР, сер. матем., **17**, № 2, 83 (1953). [3] М. А. Евграфов, Изв. АН СССР, сер. матем., **17**, № 2, 77 (1953). [4] Г. А. Фрейман, Усп. матем. наук, **12**, в. 3, 241 (1957). [5] А. Д. Соловьев, ДАН, **113**, № 5 (1957). [6] М. А. Евграфов, А. Д. Соловьев, ДАН, **113**, № 3 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

В. КАБАНОВА

О РАЗЛОЖЕНИИ ПО СОБСТВЕННЫМ ВЕКТОР-ФУНКЦИЯМ НЕСАМОСОПРЯЖЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СИСТЕМ ВТОРОГО ПОРЯДКА

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 4 III 1958*)

Вопрос о разложении функций на полуоси по решениям несамосопряженной задачи для дифференциального уравнения

$$y'' - p(x)\,y + \lambda^2 y = 0 \tag{1}$$

при условии $hy(0) + y'(0) = 0$ был исследован в работах М. А. Наймарка ([1,2]). Затем Б. Я. Левин ([3]) другим методом, именно, используя операторы преобразования, построил аналог формул обращения Фурье с помощью специальных решений уравнения и получил теоремы о разложении.

В настоящей заметке результаты Б. Я. Левина распространяются на случай системы дифференциальных уравнений с комплексными коэффициентами. Вместо системы удобнее рассматривать матричное дифференциальное уравнение

$$Y'' - YP(x) + \lambda^2 Y = 0; \tag{2}$$

$P(x)$ — квадратная матрица порядка m с комплексными компонентами.

Назовем основным решением уравнения (2) решение, удовлетворяющее условию*

$$\lim_{x\to\infty} |\,Y(x,\lambda) - e^{i\lambda x} I\,| = 0.$$

Основным фактом для всех дальнейших рассуждений является

Теорема 1**. *При выполнении условия*

$$\int_0^\infty x\,|\,P(x)\,|\,dx < \infty \tag{3}$$

существует основное решение уравнения (2), *которое представляется в виде*

$$Y(x,\lambda) = e^{i\lambda x} I + \int_x^\infty K(x,t)\,e^{i\lambda t}\,dt \quad (\operatorname{Im}\lambda \geqslant 0), \tag{4}$$

причем ядро-матрица $K(x,t)$ *непрерывна в области* $0 < x \leqslant t < \infty$ *и*

---

* Под абсолютной величиной матрицы $A = (a_{ij})_{i,j=1}^{n}$ понимаем

$$A = \left(\sum_{i,j}^{m} |\,a_{ij}\,|^2\right)^{1/2}.$$

** Теорема 1 была доказана для скалярного случая Б. Я. Левиным ([3]) при несколько большем ограничении на $P(x)$. В приведенной здесь форме она дана З. С. Аграновичем и В. А. Марченко.

удовлетворяет условиям

$$\int_0^\infty \int_x^\infty |K(x,t)|^2 dt\, dx < \infty, \qquad \int_x^\infty |K(x,t)|\, dt < \infty, \quad x \geqslant 0.$$

Заменяя λ на $-\lambda$, получаем второе решение $Y(x,-\lambda)$ $(\operatorname{Im}\lambda \geqslant 0)$ уравнения (2), линейно независимое с основным. Резольвента $R(s,x)$ ядра $K(s,x)$ интегрального уравнения*

$$\mathbf{f}(x) + \int_0^x K(s,x)\,\mathbf{f}(s)\, ds = \mathbf{g}(x)$$

есть непрерывная функция при $0 < s \leqslant x < \infty$ и $\int_0^\infty \int_0^x |R(s,x)|^2 ds\, dx < \infty$.

Обозначим через $L_m^2(0,\infty)$ пространство m-мерных вектор-функций, каждая из компонент которых принадлежит L^2 на положительном луче и равна нулю на отрицательном луче, через $L_m^{2(+)}$ — m-мерное векторное пространство, в котором компоненты вектора голоморфны и ограничены в верхней полуплоскости, а на вещественной оси принадлежат L^2

Теорема 2. *Преобразование*

$$\vec{\varphi}(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{l.i.m.} \int_0^\infty Y(x.\lambda)\,\mathbf{f}(x)\, dx, \tag{5}$$

в котором $Y(x,\lambda)$ — основное решение, отображает пространство $L_m^{2(+)}$ в $L_m^2(0,\infty)$, а преобразование

$$\mathbf{f}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{l.i.m.} \int_{-\infty}^\infty Z(x,\lambda)\,\vec{\varphi}(\lambda)\, d\lambda, \tag{6}$$

в котором

$$Z(x,\lambda) = e^{-i\lambda x} I + \int_0^x R(s,x)\, e^{-i\lambda s} ds,$$

*отображает $L_m^{2(+)}$ в $L_m^2(0,\infty)$. При этом*** $c_1 \|\vec{\varphi}\| \leqslant \|\mathbf{f}\| \leqslant c_2 \|\vec{\varphi}\|$, *где c_1 и c_2 — положительные константы.*

Соотношение (6) дает не только формулу обращения для (5), но и разложение $\mathbf{f}(x)$ по матрицам $Z(x,\lambda)$. Матрицы $Z(x,\lambda)$, вообще говоря, не являются решениями уравнения (2), однако связаны с уравнением следующим образом:

Теорема 3. *Матрица-функция*

$$Z(x,\lambda) = e^{-i\lambda x} I + \int_0^x R(s,x)\, e^{-i\lambda s} ds,$$

дающая формулу обращения (6), *удовлетворяет неоднородному уравнению*

$$Z'' - P(x)\, Z + \lambda^2 Z = -i\lambda R(0,x) + R_s'(0,x).$$

---

* $\mathbf{f}(x)$ и $\mathbf{g}(x)$ — вектор-функции.

** Норма вектор-функции определяется следующим образом: $\|\mathbf{f}\|^2 = \int_{-\infty}^\infty |\mathbf{f}(x)|^2 dx$.

Разложение по основным решениям $Y(x,\lambda)$ дается теоремой:

Теорема 4. *Всякая вектор-функция* $\mathbf{f}(x) \in L_m^2(0,\infty)$ *допускает разложение по основным решениям уравнения* (2), *а именно*:

$$\mathbf{f}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{l.i.m.} \int_{-\infty}^{\infty} Y(x,\lambda)\, \vec{\psi}(\lambda)\, d\lambda, \tag{7}$$

где

$$\vec{\psi}(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{l.i.m.} \int_{0}^{\infty} Z(x,\lambda)\, \mathbf{f}(x) dx. \tag{8}$$

При более сильном, чем (3), ограничении

$$\int_0^\infty (1+x)\,|P(x)|\,dx < \infty \tag{9}$$

линейная комбинация независимых решений $Y(x,\lambda)$ и $Y(x,-\lambda)$ дает возможность получить решение, удовлетворяющее не зависящему от λ условию в нуле. Обозначим $\Phi(x,\lambda)$ решение уравнения (2) с начальными условиями $\Phi(0,\lambda) = I$, $\Phi'(0,\lambda) = -H$; решение $\Phi(x,\lambda)$ имеет вид

$$\Phi(x,\lambda) = \zeta(\lambda)\,[Y_H^{-1}(\lambda)\, Y(x,\lambda) + Y_H^{-1}(-\lambda)\, Y(x,-\lambda)],$$

где

$$Y_H(\lambda) = \frac{1}{i\lambda}\,[Y(0,\lambda)\, H + Y'(0,\lambda)],$$

$$\zeta(\lambda) = [Y_H^{-1}(\lambda)\, Y(0,\lambda) + Y_H^{-1}(-\lambda)\, Y(0,-\lambda)]^{-1}.$$

Комплексные корни уравнения $\det Y_H(\lambda) = 0$ составляют весь дискретный спектр оператора $\mathscr{L}$, определенного в пространстве $L_m^2(0,\infty)$ дифференциальным выражением $l\mathbf{y} = \mathbf{y}'' - \widetilde{P}(x)\,\mathbf{y}$ и краевым условием $\widetilde{H}\,\mathbf{y}(0) + \mathbf{y}'(0) = 0$. Здесь знак $\sim$ означает переход к транспонированной матрице. Если $\det Y_H(\lambda) \neq 0$ на вещественной оси, то дискретный спектр состоит из конечного числа точек. Обозначим G_m^2 ортогональное дополнение в $L_m^2(0,\infty)$ к пространству, натягиваемому векторами, комплексно сопряженными векторам, составляющим инвариантные подпространства оператора $\mathscr{L}$. Пусть далее, H_m^2 — векторное пространство четных функций, принадлежащих L_m^2 на вещественной оси. Существенную роль в дальнейшем играет решение $V(x,\lambda)$ неоднородного матричного дифференциального уравнения

$$V'' - P(x)\,V + \lambda^2 V = A(x)$$

с начальными условиями $V(0,\lambda) = I$, $V'(0,\lambda) = -H$. Матрица $A(x)$ однозначно определяется по некоторому правилу матрицами $P(x)$ и H.

Теорема 5. *Если на вещественной оси* $\det Y_H(\lambda) \neq 0$, *то преобразование*

$$\mathbf{F}(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{l.i.m.} \int_0^\infty \Phi(x,\lambda)\, \mathbf{f}(x)\, dx$$

отображает G_m^2 *в* H_m^2, *а формула*

$$\mathbf{f}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, \text{l.i.m.} \int_0^\infty V'(x,\lambda)\, d\sigma(\lambda) \cdot \mathbf{F}(\lambda) \qquad (\sigma'(\lambda) = \zeta^{-1}(\lambda)) \tag{10}$$

дает обратное преобразование H_m^2 *в* G_m^2.

Теорема 6. *Если на вещественной оси* $\det Y_H(\lambda) \neq 0$, *то для любой* $\mathbf{f}(x) \in G_m^2$ *справедливо разложение*

$$\mathbf{f}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\text{l.i.m.}\int_0^\infty d\sigma(\lambda)\,\Phi(x,\lambda)\,\mathbf{q}(\lambda), \tag{11}$$

з котором

$$\mathbf{q}(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,\text{l.i.m.}\int_0^\infty V(x,\lambda)\,\mathbf{f}(x)\,dx.$$

В скалярном случае функции $\Phi(x,\lambda)$ и $V(x,\lambda)$ совпадают. Для систе-мы имеют место следующие теоремы:

Теорема 7. *Если* $P(x)$ *перестановочна с* H, *то матрица-функция* $V(x,\lambda)$ *удовлетворяет однородному уравнению*

$$V'' - P(x)V + \lambda^2 V = 0.$$

Ядро $K(x,t)$ теоремы 1 определяет оператор Вольтерра

$$W(\mathbf{f}) = \mathbf{f}(x) + \int_x^\infty K(x,t)\,\bar{\mathbf{f}}(t)\,dt,$$

который преобразует $L_m^p(0,\infty)$ $(1 \leqslant p < \infty)$ в себя и переводит всякое ре-шение $B\sin(\lambda x + \alpha)$ матричного уравнения $Y'' + \lambda^2 Y = 0$ (B — постоянная матрица) в решение $\Psi(x,\lambda)$ уравнения (2), удовлетворяющее условию

$$\lim_{x\to\infty} |\Psi(x,\lambda) - B\sin(\lambda x + \alpha)| = 0.$$

Применение оператора W дает возможность доказать следующую тео-рему о равносходимости.

Теорема 9. *Если* $\det Y_H(\lambda) \neq 0$ *при* $\operatorname{Im}\lambda = 0$, *то разложения* (10) *и* (11) *вектор-функции* $\mathbf{f}(x)$ *сходятся в том же смысле* (*равномерно или в* L_m^p), *что и представление этой функции интегралом Фурье* $\mathbf{f}(x) = \int_0^\infty \cos\lambda x \cdot \vec{\eta}(\lambda)\,d\lambda$ *.

Я глубоко признательна Б. Я. Левину за постановку задачи и ценные советы при выполнении настоящей работы.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
2 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Наймарк, ДАН, 89, 213 (1953). [2] М. А. Наймарк, Тр. Московск. матем. общ., 3, 181 (1954). [3] Б. Я. Левин, ДАН, 106, 187 (1956).

* Все теоремы, относящиеся к преобразованию при помощи решения $\Phi(x,\lambda)$ распро-страняются на случай граничного условия $\Phi(0,\lambda) = 0$.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

Т. М. КАРАСЕВА

ОБ ОДНОЙ «ТОЧНОЙ ОЦЕНКЕ» МУЛЬТИПЛИКАТОРОВ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА С ПЕРИОДИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(*Представлено академиком И. Г. Петровским 26 II 1958*)

Будем рассматривать дифференциальное уравнение вида

$$y'' + p(x)\,y = 0 \quad (-\infty < x < \infty;\ p(x+T) = p(x)). \tag{1}$$

Обозначим через $\varphi(x)$ и $\psi(x)$ два решения этого уравнения, определяемые условиями $\varphi(0) = 1$, $\varphi'(0) = 0$, $\psi(0) = 0$, $\psi'(0) = 1$. Как известно, величина

$$A = {}^1/_2\,[\varphi(T) + \psi'(T)] \tag{2}$$

называется постоянной Ляпунова, а корни уравнения

$$\rho^2 - 2A\rho + 1 = 0, \tag{3}$$

которые мы обозначим через ρ_1 и ρ_2 ($\rho_1\rho_2 = 1$), называются мультипликаторами. Согласно теореме Флоке, уравнение (1) имеет два решения $y_1(x)$ и $y_2(x)$ таких, что

$$y_1(x+T) = \rho_1 y_1(x), \quad y_2(x+T) = \rho_2 y_2(x) \quad (-\infty < x < \infty), \tag{4}$$

если $A \neq \pm 1$. Если $|A| < 1$, то оба мультипликатора по модулю равны единице и оба решения (4) ограничены на всей оси. Если же $|A| > 1$, то один из мультипликаторов, скажем ρ_1, больше единицы по абсолютной величине и решение $y_1(x)$ экспоненциально возрастает при $x \to \infty$. При этом быстрота роста характеризуется величиной мультипликатора ρ_1.

А. М. Ляпунов ([1,2]) рассмотрел семейство уравнений

$$y'' + \lambda\,p(x)\,y = 0$$

и показал, что вещественная λ-ось содержит бесконечное число интервалов, внутри которых $A = A(\lambda)$ меньше единицы по абсолютной величине. Эти интервалы называются зонами устойчивости и нумеруются слева направо так, что самому левому интервалу, содержащему положительные λ, присваивается номер 1. Между каждой парой соседних зон устойчивости лежит зона неустойчивости, представляющая собой либо изолированную точку, либо замкнутый интервал, причем правее первой зоны устойчивости лежит первая зона неустойчивости и т. д. Функция $p(x)$ принадлежит, по определению, k-й зоне устойчивости (неустойчивости), если число $\lambda = 1$ принадлежит k-й зоне устойчивости (неустойчивости).

1. В работах В. А. Якубовича ([3,4]) и В. И. Бурдиной ([5]) приведены некоторые оценки абсолютных величин мультипликаторов. В настоящей работе получена оценка абсолютной величины мультипликатора, которая в ряде случаев является более удобной.

Обозначим через Q_α совокупность всех вещественных функций $q(x)$ $(q(x+T)\equiv q(x))$, квадратично интегрируемых на интервале $(0,T)$ и удовлетворяющих условиям:

$$1)\ T\int_0^T q^2(x)\,dx=\alpha;\quad 2)\ \int_0^T q(x)\,dx=0. \tag{5}$$

Совокупность всех обобщенных функций $p(x)$ вида $p(x)=q'(x)$ $(q\in Q_\alpha)$ обозначим через P_α. Заметим, что если $p(x)\in P_\alpha$, то $\int_0^T p(x)\,dx=0$.

Теорема 1. *Если функция $p(x)\in P_\alpha$ принадлежит зоне неустойчивости, то номер n этой зоны не превышает целой части числа $[2\sqrt{\alpha}/\pi]$. Каково бы ни было $n<[2\sqrt{\alpha}/\pi]$ $(n=1,2,\ldots)$, существует функция $p\in P_\alpha$, принадлежащая n-й зоне неустойчивости.*

Это утверждение является «точным» в том смысле, что число $[2\sqrt{\alpha}/\pi]$ не может быть заменено меньшим числом.

Следствие. *Если функция $p(x)\in P_\alpha$ принадлежит зоне неустойчивости, то номер n этой зоны не превышает числа $[2\sqrt{\alpha}/\pi+1]$.*

Теорема 2. *Если функция $p(x)\in P_\alpha$ принадлежит n-й зоне неустойчивости $(n=1,2,\ldots;\ n\leqslant 2\sqrt{\alpha}/\pi)$, то для мультипликаторов, соответствующих функции $p(x)$, имеет место оценка*

$$|\rho_{1,2}|\leqslant\exp\left[\pi\sqrt{\frac{2n}{\pi}\sqrt{\alpha}-n^2}\right]. \tag{6}$$

Эта оценка является точной. Она достигается для функции $q=q_n(x)$ $(q_n\in Q_\alpha)$

$$q_n=\frac{\sqrt{\alpha}}{T}\operatorname{ctg}\beta,\quad x=\frac{T}{n\pi}\left(\beta-\frac{\sin 2\beta}{2}\right)\quad(-\infty<\rho<\infty), \tag{7}$$

так как мультипликаторы, соответствующие функции $p_n=q_n'$, равны

$$\rho_{1,2}=(-1)^n\exp\left[\pm\pi\sqrt{\frac{2n}{\pi}\sqrt{\alpha}-n^2}\right]\qquad\left(n\leqslant\left[\frac{2\sqrt{\alpha}}{\pi}\right]\right). \tag{8}$$

Легко видеть, что функция $p_n(x)$ действительно принадлежит n-й зоне неустойчивости. В самом деле, мультипликатор $\rho_{1,2}(\lambda)$, соответствующий функции $\lambda p_n=\lambda q_n'$, равен

$$\rho_{1,2}(\lambda)=(-1)^n\exp\left[\pm\pi\sqrt{\frac{2n\lambda}{\pi}\sqrt{\alpha}-n^2}\right].$$

Когда λ пробегает значения от 0 до 1, мультипликатор $\rho_1(\lambda)$ описывает сначала дугу единичной окружности длиной $n\pi$, а затем становится и остается вещественным.

Для доказательства теорем 1 и 2 была решена следующая вариационная задача.

Каждой функции $p(x)\in P_\alpha$ соответствует число Ляпунова $A=A(p)$. Требуется найти $\sup A(p)$ по всем функциям $p(x)\in P_\alpha$, принадлежащим n-й зоне неустойчивости.

2. Совокупность функций, входящих в n-ю зону устойчивости и n-ю зону неустойчивости, будем называть n-й зоной. Существует целый ряд признаков (например, число нулей на интервале $(0\leqslant x\leqslant T)$ решений уравнения $y''+p(x)y=0$), позволяющих установить принадлежность функции $p(x)$ n-й зоне. Поэтому представляет известный практический интерес обобщение критерия устойчивости, полученного М. Г. Крейном ([6]).

Теорема 3. *Если* $p(x) \subset P_\alpha$ *принадлежит n-й зоне и* $\alpha < n^2\pi^2/4$, *то все решения уравнения* (1) *ограничены.*

Этот критерий является «точным» в том смысле, что число $n^2\pi^2/4$ не может быть заменено никаким меньшим числом.

Если $\alpha < \pi^2/4$, то требование принадлежности $p(x)$ к первой зоне автоматически выполняется.

Автор пользуется случаем выразить свою признательность М. Г. Крейну и Г. Я. Любарскому за ценные советы и обсуждение работы.

Харьковский автомобильно-дорожный институт

Поступило
21 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. М. Ляпунов, C. R., **128**, 910 (1899). [2] А. М. Ляпунов, C. R., **128** 1085 (1899). [3] В. А. Якубович, ДАН, **87**, 345 (1952). [4] В. А. Якубович, Прикл. матем. и мех., **18**, 533 (1954) [5] В. И. Бурдина, ДАН, **93**, 603 (1953). [6] М. Г. Крейн, Прикл. матем. и мех., **19**, 641 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

Г. Е. КУЗМАК

АСИМПТОТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ДИССИПАТИВНОЙ СИСТЕМЫ С ОДНОЙ СТЕПЕНЬЮ СВОБОДЫ С МЕДЛЕННО ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ ПАРАМЕТРАМИ

(*Представлено академиком А. А. Дородницыным 22 II 1958*)

В настоящей статье рассматривается уравнение

$$\frac{d^2y}{dt^2} + f\left(\tau, \frac{dy}{dt}\right) + \varepsilon F(\tau, y) = 0; \tag{1}$$

ε — малый параметр; $\tau = \varepsilon t$ — медленное время. Это уравнение можно интерпретировать как уравнение движения материальной точки с массой, равной единице, под воздействием основной силы $-f(\tau, dy/dt)$, зависящей от скорости dy/dt (диссипативной силы), и малой силы $-\varepsilon F(\tau, y)$. Целью работы является вычисление выражений, равномерно аппроксимирующих решение уравнения (1) и его производную с ошибкой порядка ε на интервале времени порядка $1/\varepsilon$.

Задача рассматривается при следующих предположениях:

а) $f(\tau, 0) = 0$.

б) $f_z(\tau, 0) \geqslant \Delta > 0$ (индексом z внизу обозначаются производные от функции $f(\tau, dy/dt)$ по dy/dt).

в) Функция $f(\tau, dy/dt)$ рассматривается при $0 \leqslant |dy/dt| \leqslant w_t$, $0 \leqslant \tau \leqslant \tau_0$. В этой области она не обращается в нуль, за исключением значения $dy/dt = 0$, и аналитична по dy/dt вместе с первой и второй производными по τ.

г) Функция $F(\tau, y)$ определена при $0 \leqslant |y| \leqslant w$ и $0 \leqslant \tau \leqslant \tau_0$, аналитична в этой области по y и непрерывна по τ.

В пунктах в) и г) w_t и w — некоторые константы.

Для решения поставленной задачи в работе используется метод «эталонных уравнений» ([1,2]). В качестве «эталонного» уравнения выбирается уравнение

$$\varphi^2(\tau)\frac{\partial^2 y_0}{\partial \omega^2} + f\left[\tau, \varphi(\tau)\frac{\partial y_0}{\partial \omega}\right] = 0. \tag{2}$$

Функция $\varphi(\tau)$ выбирается с помощью равенства

$$\varphi(\tau) = f_z(\tau, 0). \tag{3}$$

При этом решение уравнения (2) записывается в форме

$$y_0(\tau, \omega) = B_0(\tau) + A[\tau, e^{-\omega - c(\tau)}]. \tag{4}$$

Здесь функции $B_0(\tau)$ и $c(\tau)$ произвольны, а функция $A[\tau, e^{-\omega-c(\tau)}]$ определяется при решении уравнения (2) и может быть разложена в ряд по степеням $e^{-\omega-c(\tau)}$, сходящийся при $0 < \Omega \leqslant \omega < \infty$ и $0 \leqslant \tau \leqslant \tau_0$ (Ω — не зависящая от ε постоянная):

$$A[\tau, e^{-\omega-c(\tau)}] = \sum_{n=1}^{\infty} B_n(\tau)\, e^{-n[\omega + c(\tau)]}. \tag{5}$$

Из общих теорем о зависимости решений дифференциальных уравнений от параметра и уравнения (2) следует, что если в выражении для $y_0(\tau, \omega)$ выразить τ и ω через t с помощью соотношений

$$\frac{d\tau}{dt} = \varepsilon; \quad \frac{d\omega}{dt} = \varphi(\tau), \tag{6}$$

то получающаяся таким образом функция t будет отличаться от решения уравнения (1) на величины порядка ε на каждом интервале времени порядка единицы. Для того чтобы эта функции t аппроксимировала решение уравнения (1) равномерно на интервале времени порядка $1/\varepsilon$, необходимо соответствующим образом определить функции $B_0(\tau)$ и $c(\tau)$. Чтобы вывести условия для определения функции $B_0(\tau)$ и $c(\tau)$, подставим функцию $y_0(\tau, \omega)$, где τ и ω выражены через t с помощью (6), в уравнение (1). Получим:

$$\varphi^2(\tau)\frac{\partial^2 y_0}{\partial \omega^2} + f\left[\tau, \varphi(\tau)\frac{\partial y_0}{\partial \omega}\right] + \varepsilon\Phi(\tau, \omega) + O(\varepsilon^2) = 0.$$

Здесь

$$\Phi(\tau, \omega) = 2\varphi(\tau)\frac{\partial^2 y_0}{\partial \omega\, \partial \tau} + \varphi'(\tau)\frac{\partial y_0}{\partial \omega} + f_z\left[\tau, \varphi(\tau)\frac{\partial y_0}{\partial \omega}\right]\frac{\partial y_0}{\partial \tau} + F(\tau, y_0). \tag{7}$$

Необходимые условия получим из рассмотрения членов порядка ε. При сделанных выше предположениях из равенств (4) и (5) следует, что функция $\Phi(\tau, \omega)$ может быть представлена в виде ряда по степеням $e^{-\omega}$, сходящегося при $0 < \Omega \leqslant \omega < \infty$ и $0 \leqslant \tau \leqslant \tau_0$:

$$\Phi(\tau, \omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(\tau)\, e^{-n\omega}. \tag{8}$$

Коэффициенты $\Phi_n(\tau)$ выражаются через функции $B_0(\tau)$ и $c(\tau)$, а также через известные функции, входящие в уравнение (1). Из условия б) и равенств (3) и (6) следует, что при возрастании t каждый последующий член ряда (8) затухает быстрее предыдущего. В соответствии с этим в качестве условий для определения функций $B_0(\tau)$ и $c(\tau)$ целесообразно принять условия равенства нулю коэффициентов $\Phi_0(\tau)$ и $\Phi_1(\tau)$, так как соответствующие им слагаемые ряда (8) затухают медленнее других слагаемых. Получающиеся соотношения для функций $B_0(\tau)$ и $c(\tau)$ имеют вид

$$\varphi(\tau)\, B_0'(\tau) + F[\tau, B_0(\tau)] = 0,$$

$$c(\tau) = \int_0^{\tau} \frac{\varphi'(\tau) - F_y[\tau, B_0(\tau)] - f_{zz}(\tau, 0)\, F[\tau, B_0(\tau)]}{\varphi(\tau)}\, d\tau + \ln\left|\frac{B_1(\tau)}{B_1(0)}\right|. \tag{9}$$

Штрихом здесь обозначены производные по τ.

Отметим, что при условии (9) имеет место неравенство

$$|\Phi(\tau, \omega)| \leqslant M_\Phi e^{-2\omega}; \tag{10}$$

здесь M_Φ — не зависящая от ε константа.

Теорема. *Если функции $f(\tau, dy/dt)$ и $F(\tau, y)$ удовлетворяют указанным выше условиям, а произвольные функции $B_0(\tau)$ и $c(\tau)$, входящие в решение (4) «эталонного» уравнения, определены с помощью равенств (9), то при $|\varepsilon| \leqslant \varepsilon_0$ функции*

$$y_0(t) = y_0(\tau, \omega), \quad \left(\frac{dy}{dt}\right)_0 = \varphi(\tau)\frac{\partial y_0}{\partial \omega},$$

где $\tau = \varepsilon t$, $\omega = \int \varphi(\tau)\, dt$, аппроксимируют, соответственно, решение уравнения (1) и его производную с ошибкой порядка ε на интервале времени порядка $1/\varepsilon$.

Для доказательства представим функцию $y(t)$ и ее производную в виде

$$y(t) = y_0(t) + \varepsilon Y(t), \quad \frac{dy}{dt} = \left(\frac{dy}{dt}\right)_0 + \varepsilon\left[\frac{\partial y_0}{\partial \tau} + \frac{dY}{dt}\right]. \tag{11}$$

Подставляя равенства (11) в уравнение (1), получим уравнение для функции $Y(t)$:

$$\frac{d^2Y}{dt^2} + f_z\left[\tau, \varphi(\tau)\frac{\partial y_0}{\partial \omega}\right]\frac{dY}{dt} = -\Phi(t) + \varepsilon\Psi\left(t, Y, \frac{dY}{dt}, \varepsilon\right). \tag{12}$$

Здесь функция $\Psi(t, Y, dY/dt, \varepsilon)$ выражается через производные от функции $f(\tau, dy/dt)$ и $F(\tau, y)$, в которых y и dy/dt заменены с помощью (11), а также через функцию $y_0(\tau, \omega)$ и ее производные; функция $\Phi(t)$ представляет собой функцию (7), в которой τ и ω выражены через t с помощью равенств (6).

Заменим далее уравнение (12) эквивалентной системой интегральных уравнений при условиях $Y(0) = 0$, $dY/dt\,|_{t=0} = 0$:

$$\begin{aligned} Y &= \int_0^t Q_0(t, \xi)\left[-\Phi(\xi) + \varepsilon\Psi\left(\xi, Y, \frac{dY}{dt}, \varepsilon\right)\right]d\xi, \\ \frac{dY}{dt} &= \int_0^t Q_1(t, \xi)\left[-\Phi(\xi) + \varepsilon\Psi\left(\xi, Y, \frac{dY}{dt}, \varepsilon\right)\right]d\xi. \end{aligned} \tag{13}$$

Здесь

$$v(t) = \int_\infty^t \exp\left[-\int_0^t f_z\left[\tau, \varphi(\tau)\frac{\partial y_0}{\partial \omega}\right]dt\right],$$

$$Q_0(t, \xi) = \frac{v(t) - v(\xi)}{dv(\xi)/d\xi}, \qquad Q_1(t, \xi) = \frac{dv(t)/dt}{dv(\xi)/d\xi}.$$

Нетрудно доказать, что в рассматриваемой области изменения аргументов $0 \leqslant \xi \leqslant t \leqslant \tau_0/\varepsilon$ ядра $Q_0(t, \xi)$ и $Q_1(t, \xi)$ ограничены некоторой не зависящей от ε константой M_Q.

Обозначим через H положительное число большее, чем $M_\Phi M_Q/2\Delta$. Если значения $|Y|$ и $|dY/dt|$ не превосходят H, то при условиях теоремы при $0 \leqslant t \leqslant \tau_0/\varepsilon$ и $|\varepsilon| \leqslant \varepsilon_0$ функция $\Psi(t, Y, dY/dt, \varepsilon)$, во-первых, ограничена константой M_Ψ и, во-вторых, удовлетворяет условию Липшица по Y и dY/dt с константой L. Отметим, что константы H, M_Ψ и L могут быть выбраны не зависящими от ε.

Применим к уравнениям (13) метод последовательных приближений:

$$Y^{(0)} = -\int_0^t Q_0(t, \xi)\,\Phi(\xi)\,d\xi, \quad \frac{dY^{(0)}}{dt} = -\int_0^t Q_1(t, \xi)\,\Phi(\xi)\,d\xi,$$

$$Y^{(n+1)} = Y^{(0)} + \varepsilon\int_0^t Q_0(t, \xi)\,\Psi\left(\xi, Y^{(n)}, \frac{dY^{(n)}}{dt}, \varepsilon\right)d\xi, \tag{14}$$

$$\frac{dY^{(n+1)}}{dt} = \frac{dY^{(0)}}{dt} + \varepsilon\int_0^t Q_1(t, \xi)\,\Psi\left(\xi, Y^{(n)}, \frac{dY^{(n)}}{dt}, \varepsilon\right)d\xi \quad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Пользуясь неравенством (10) для $\Phi(t)$, ограниченностью ядер и указанными выше свойствами функции $\Psi(t, Y, dY/dt, \varepsilon)$, из (14) получим следующие оценки:

$$|Y^{(0)}| \leqslant \frac{M_\Phi M_Q}{2\Delta}, \quad |Y^{(n+1)} - Y^{(n)}| \leqslant \frac{M_\Psi}{2L}\frac{(\varepsilon M_Q 2Lt)^{n+1}}{(n+1)!} \quad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{15}$$

Точно такие же оценки получаются для производных. Эти неравенства справедливы при условии, что ни одно из приближений не превосходит H. Ниже мы определим число $\tau_* \leqslant \tau_0$ так, что при $0 \leqslant t \leqslant \tau_*/\varepsilon$ это условие будет выполняться.

Для того чтобы оценить $Y(t)$, представим ее в виде

$$Y(t) = Y^{(0)} + \sum_{n=0}^{\infty} (Y^{(n+1)} - Y^{(n)}). \tag{16}$$

Пользуясь неравенствами (15) при $0 \leqslant t \leqslant \tau_*/\varepsilon$ и $|\varepsilon| \leqslant \varepsilon_0$, получим

$$|Y(t)| \leqslant \frac{M_\Phi M_Q}{2\Delta} + \frac{M_\Psi}{2L}(e^{2M_Q L\tau} - 1). \tag{17}$$

Определим теперь число τ_*. Из (16) имеем, что $|Y^{(n+1)}(t)|$, так же как и $|Y(t)|$, удовлетворяет неравенству (17). Введем в рассмотрение число τ_1 с помощью равенства

$$\frac{M_\Phi M_Q}{2\Delta} + \frac{M_\Psi}{2L}(e^{2M_Q L\tau_1} - 1) = H.$$

Отметим, что $\tau_1 > 0$ в силу того, что число H больше, чем $M_\Phi M_Q/2\Delta$. Если в качестве числа τ_* выбрать наименьшее из чисел τ_0 и τ_1, то очевидно, что $|Y^{(n+1)}(t)|$ и $|dY^{(n+1)}/dt|$ не будут превосходить H при $0 \leqslant t \leqslant \tau_*/\varepsilon$ и $|\varepsilon| \leqslant \varepsilon_0$. Соответственно, на этом же интервале времени имеем

$$|Y(t)| \leqslant H, \quad \left|\frac{dY}{dt}\right| \leqslant H.$$

Эти неравенства в силу (11) и ограниченности функции $\partial y_0/\partial\tau$, которая имеет место при условиях теоремы, доказывают требуемое утверждение.

Поступило
22 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Дородницын, Усп. матем. наук, 7, в. 6 (1952). [2] Г. Е. Кузмак, Прикл. матем. и мех., **21**, в. 2 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

Г. Ф. ЛАПТЕВ

ГИПЕРПОВЕРХНОСТЬ В ПРОСТРАНСТВЕ ПРОЕКТИВНОЙ СВЯЗНОСТИ

(*Представлено академиком П. С. Александровым 25 II 1958*)

1. В настоящей работе строится дифференциальная геометрия гиперповерхности в многомерном пространстве проективной связности с кривизной и кручением ([1]). Главное внимание уделено тем объектам, которые обобщают основные понятия проективно-дифференциальной геометрии обычной поверхности ([2,3]). Построения проведены теоретико-групповым методом ([3]) и имеют инвариантный характер. Благодаря последнему обстоятельству они относятся и к гиперповерхностям в пространствах Римана, Вейля и аффинной связности.

2. Пространство проективной связности N измерений определяется ([1]) системой $(N+1)^2$ пфаффовых форм ω_K^J, подчиненных структурным уравнениям

$$D\omega_K^J = [\omega_K^L \omega_L^J] + R_{K\hat{P}\hat{Q}}^J [\omega_0^{\hat{P}} \omega_0^{\hat{Q}}], \qquad (J, K, L = 0, 1, \ldots, N, \quad \hat{P}, \hat{Q} = 1, \ldots, N). \tag{1}$$

Независимые первые интегралы $u^1, \ldots, u^N$ вполне интегрируемой системы $\omega^{\hat{P}} \equiv \omega_0^{\hat{P}} = 0$, ранг которой предполагается равным N, являются локальными координатами точки $M(u)$ базисного пространства B. С текущей точкой $M(u)$ из B связывается локальное проективное пространство N измерений $P_N(u)$, в котором зафиксирована точка $M_0(u)$, условно отождествляемая с $M(u)$, и которое отнесено к реперу из $N+1$ аналитических точек $M_0(u)$, $M_1(u), \ldots, M_N(u)$. Формы ω_K^J определяют главную часть отображения соседнего локального пространства $P_N(u+du)$ на исходное пространство $P_N(u)$ при помощи отображения реперов:

$$M_K(u+du) \to M_K(u, du) = M_K(u) + \omega_K^J M_J(u) + \rho \varepsilon_K^J M_J(u), \tag{2}$$

где $\rho = |\omega^1| + \ldots + |\omega^N|$, $\lim\limits_{\rho \to 0} \varepsilon_K^J = 0$.

Структурные уравнения (1) обеспечивают инвариантность главной части этого отображения (2) относительно преобразований семейства реперов.

Замечание. Пространство аффинной связности, отнесенное к подвижному векторному реперу $M(u)$, $\mathbf{e}_1(u), \ldots, \mathbf{e}_N(u)$, может рассматриваться как пространство проективной связности, у которого формы связности ω_K^J подчинены дополнительному условию $\omega_K^0 \equiv 0$. При этом точки $M_1(u), \ldots, M_N(u)$ проективного репера определяют несобственную гиперплоскость в $P_N(u)$ и отождествляются с векторами $\mathbf{e}_1(u), \ldots, \mathbf{e}_N(u)$. При отображении (2) несобственная гиперплоскость соседнего локального пространства $P_N(u+du)$ отобразится в несобственную гиперплоскость исходного пространства $P_N(u)$.

3. Касательная плоскость к поверхности в данной ее точке $M(u)$ определяется как плоскость локального пространства $P_N(u)$, на которую в главном отображается поверхность при отображении (2).

Если предположить, что начало $M_0(u) \equiv M(u)$ подвижного репера помещено на гиперповерхности, а вершины $M_1(u), \ldots, M_{N-1}(u)$ расположены в ее касательной гиперплоскости, то дифференциальное уравнение гиперповерхности запишется так:

$$\omega^N = 0. \tag{3}$$

Последовательные продолжения этого уравнения дают

$$\begin{aligned}
&\omega_i^N = \Lambda_{ij}\omega^j,\\
&d\Lambda_{ij} - [\Lambda_{ik}\omega_j^k - \Lambda_{kj}\omega_i^k + \Lambda_{ij}(\omega_N^N + \omega_0^0) = \Lambda_{ijk}\omega^k,\\
&d\Lambda_{ijk} - \Lambda_{ljl}\omega_k^l - \Lambda_{ilk}\omega_j^l - \Lambda_{ijk}\omega_l^l + \Lambda_{ijk}(\omega_N^N + 2\omega_0^0) =\\
&= (\Lambda_{ij}\Lambda_{lk} + \Lambda_{il}\Lambda_{jk} + \Lambda_{lj}\Lambda_{ik})\omega_N^l - (\Lambda_{ij}\omega_k^0 + \Lambda_{ik}\omega_j^0 + \Lambda_{jk}\omega_i^0) + \Lambda_{ijkl}\omega^l,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&(i, j, k, l, m, p, q, r, s = 1, \ldots, N-1).
\end{aligned} \tag{4}$$

Возникает последовательность полей фундаментальных объектов с относительными компонентами Λ_{ij}, $\Lambda_{ijk}, \ldots$, которая и лежит в основе дифференциальной геометрии гиперповерхности.

Поле фундаментального объекта четвертого порядка Λ_{ij}, Λ_{ijk}, Λ_{ijkl} является основным: оно охватывает поля с любыми образующими элементами. Следующее за ним поле фундаментального объекта пятого порядка в голономном реперe определяет гиперповерхность с точностью до констант.

4. Все поля дифференциально-геометрических объектов, внутренне присоединенные к изучаемой гиперповерхности, охватываются фундаментальными полями. Построение охватываемых полей ведется путем алгебраического исключения из фундаментальных систем (4) тех или иных форм связности соответственно типу охватываемого объекта. Ниже приведены лишь окончательные формулы, при помощи которых последовательно определяются наиболее интересные дифференциально-геометрические объекты.

А. Прежде всего выделяются следующие относительные тензоры второго порядка:

$$a_{ij} = {}^1\!/_2(\Lambda_{ij} + \Lambda_{ji}), \quad \bar{a}_{ij} = {}^1\!/_2(\Lambda_{ij} - \Lambda_{ji}) = R_{0ji}^N; \quad a = \operatorname{Det} \| a_{ij} \|.$$

В общем случае, когда $a \neq 0$, определяется также симметричный тензор a^{ij} такой, что $a^{ij}a_{jk} = \delta_k^i$.

Б. Далее последовательно строятся системы величин третьего порядка:

$$\begin{gathered}
M_{ijk} = {}^1\!/_2(\Lambda_{ijk} + \Lambda_{jik}), \quad \tilde{\Lambda}_{ijk} = {}^1\!/_3(M_{ikj} + M_{ikj} + M_{kji}),\\
b_k = a^{ij}\tilde{\Lambda}_{ijk}, \quad \tilde{b}_k = a^{ij}M_{kij}, \quad \tilde{\tilde{b}}_k = a^{ij}M_{ijk} - \tilde{b}_k,\\
b_{ijk} = (N+1)\tilde{\Lambda}_{ijk} - a_{ij}b_k - a_{ik}b_j - a_{jk}b_i, \quad b_{ij} = a^{pq}a^{rs}b_{ipr}b_{jqs},\\
b_0 = a^{ij}b_{ij}, \quad b = \det \| b_{ij} \|.
\end{gathered}$$

Вообще говоря, каждая из этих систем величин лишь вместе с компонентами Λ_{ij} фундаментального объекта второго порядка определяет объект третьего порядка. Однако системы величин b_{ijk} и b_{ij} сами по себе определяют два относительных тензора, а величины b_0 и b являются относительными инвариантами.

В. Интересующие нас объекты четвертого порядка охватываются объектами, которые возникают при продолжении ранее построенных объектов третьего порядка.

Во-первых, дифференциальное продолжение инварианта $\ln b_0$ (в общем случае $b_0 \neq 0$) приводит к величинам c_k:

$$d \ln b_0 = \omega_N^N - \omega_0^0 + c_k\omega^k.$$

При помощи них строятся линейные объекты

$$h_k = \frac{1}{2} c_k + \frac{1}{2(N+1)} (\widetilde{b}_k + \widetilde{\widetilde{b}}_k), \quad j^i = a^{ik} \left(\frac{1}{N+1} \widetilde{b}_k - h_k \right),$$

$$\widetilde{b}_{pqk} = (N+1) M_{pqk} - a_{pk} \widetilde{b}_q - a_{qk} \widetilde{b}_p - a_{pq} (\widetilde{b}_k + \widetilde{\widetilde{b}}_k) - (N+1)(\bar{a}_{pk} j_q + \bar{a}_{qk} j_p),$$

$$\widetilde{b}_{ij} = a^{pq} a^{rs} \widetilde{b}_{ipr} \widetilde{b}_{jqs}.$$

Кроме того, в общем случае, когда тензор $\widetilde{b}_{ij}$ не вырожден, определяется тензор $\widetilde{b}^{jk}$ такой, что $\widetilde{b}_{ij} \widetilde{b}^{jk} = \delta_i^k$.

Во-вторых, продолжение величин $\widetilde{b}_i$ приводит к величинам l_{ij}:

$$d\widetilde{b}_i = \widetilde{b}_k \omega_i^k - b_i \omega_0^0 + (N+1)(a_{ik} \omega_N^k - \omega_i^0) + l_{ij} \omega^j.$$

При помощи них строятся линейные объекты $(a_{ij}, \widetilde{b}_i, l)$, l^i, k_j, $\hat{h}_j$, $\hat{j}^i$:

$$l = \frac{1}{N-1} a^{ij} \left(l_{ij} - \frac{1}{N+1} \widetilde{b}_i \widetilde{b}_j \right),$$

$$l^i = \widetilde{b}^{il} a^{pr} a^{qs} \widetilde{b}_{jpq} \left\{ l_{rs} - \frac{1}{N+1} \widetilde{b}_r \widetilde{b}_s - \frac{1}{2} \left(l \Lambda_{rs} + l a_{rs} \right) - a_{rk} j^k \widetilde{\widetilde{b}}_s - \frac{N+1}{2} \bar{a}_{rs} a_{kl} j^k j^l \right\},$$

$$k_j = \frac{1}{N+1} \widetilde{b}_j - a_{ji} l^i, \quad \hat{h}_j = h_j - k_j, \quad \hat{j}^i = j^i - l^i.$$

Кроме того, строятся линейные объекты $\{n^i(\tau), n(\tau)\}$, $\{m_j(\tau), m(\tau)\}$, зависящие от инвариантного параметра τ:

$$n^i(\tau) = l^i + \tau \hat{j}^i, \quad n(\tau) = \frac{1}{2(N+1)} l - \frac{1}{N+1} n^k \widetilde{b}_k + \frac{1}{2} a_{ij} n^i n^j,$$

$$m_j(\tau) = k_j + \tau \hat{h}_j, \quad m(\tau) = n(\tau) + n^k(\tau) m_k(\tau).$$

Г. Продолжение объекта $m_i(\tau)$ приводит к величинам $p_{ij}(\tau)$:

$$dm_i(\tau) = m_k(\tau) \omega_i^k - m_i(\tau) \omega_0^0 - \omega_i^0 + p_{ij}(\tau) \omega^j.$$

При помощи них строится тензор $\partial_{ij}(\tau)$, зависящий от параметра τ:

$$\partial_{ij}(\tau) = p_{ij}(\tau) - m_i(\tau) m_j(\tau) + \Lambda_{ij} m(\tau).$$

5. Мы дадим теперь геометрическое истолкование построенным дифференциально-геометрическим объектам, указав те геометрические образы, которые определяются ими в локальных пространствах. За этими образами мы сохраним те названия, которые они приобретают, когда объемляющее пространство становится трехмерным проективным пространством.

А. Прежде всего определяются две относительно инвариантные формы $a_{ij} \omega^i \omega^j$ и $b_{ijk} \omega^i \omega^j \omega^k$. Равенство их нулю выделяет в касательной гиперплоскости соответственно конус асимптотических направлений и конус направлений Дарбу.

Б. Отношение форм $b_{ijk} \omega^i \omega^j \omega^k / a_{ij} \omega^i \omega^j$ абсолютно инвариантно и является обобщенным линейным элементом Фубини.

В. Формы $\hat{h}_k \omega^k$, $\partial_{ij}(\tau) \omega^i \omega^j$ абсолютно инвариантны. Уравнения $\hat{c}_k \omega^k = 0$ и $\partial_{ij}(0) \omega^i \omega^j = 0$ определяют в касательной гиперплоскости соответственно каноническую касательную плоскость и конус направлений Фубини.

Г. В локальном пространстве $P_N(u)$, связанном с текущей точкой $M(u)$ гиперповерхности, определяется пучок инвариантных гиперквадрик Дарбу:

$$a_{ij} x^i x^j + \frac{2}{N+1} \widetilde{b}_i x^i x^N - 2 x^0 x^N + \left(\frac{1}{N+1} l + \sigma b_0 \right) x^N x^N = 0.$$

В этом уравнении пучка $x^0, \ldots, x^N$ — координаты текущей точки относи-

тельно репера $M_0(u), \ldots, M_N(u)$, а σ — инвариантный параметр пучка. При $\sigma = 0$ из пучка выделяется гиперквадрика Ли.

Д. С текущей точкой $M(u)$ гиперповерхности связывается однопараметрическое семейство инвариантных точек

$$Q(\tau) = n(\tau) M_0 - n^k(\tau) M_k + M_N,$$

где τ — инвариантный параметр. Это семейство вместе с начальной точкой $M_0(u)$ определяет канонический пучок проективных нормалей. При $\tau = 0$ из пучка выделяется директриса Вильчинского, а при $\tau = 1$ — проективная нормаль Фубини.

Е. В локальном пространстве $P_N(u)$ определяется также однопараметрическое семейство инвариантных гиперплоскостей

$$x^0 - m_k(\tau) x^k - m(\tau) x^N = 0.$$

Вместе с касательной гиперплоскостью они определяют однопараметрическое семейство вторых нормалей.

6. Гиперповерхность в N-мерном пространстве проективной связности может рассматриваться как база $(N-1)$-мерного пространства проективной связности, локальными пространствами которого являются касательные гиперплоскости, а определяющее связность отображение получается выполнением отображения (2) и проектированием образа соседней касательной гиперплоскости на исходную из какого-либо фиксированной точки исходного локального пространства. Каждая такая связность определяется формами ω^i, $\widetilde{\omega}^i_j = \omega^i_j + \Pi^i_{jk}\omega^k$, $\widetilde{\omega}^0_0 = \omega^0_0 + \Pi^0_{0k}\omega^k$, $\widetilde{\omega}^0_j = \omega^0_j + \Pi^0_{jk}\omega^k$, в которых коэффициенты Π^i_{jk}, Π^0_{0k}, Π^0_{jk} являются компонентами объекта проективной связности. Двупараметрическое семейство таких связностей, инвариантно присоединенных к гиперповерхности, определяется формулами

$$\Pi^i_{jk} = \Lambda_{jk} n^i(\tau), \qquad \Pi^0_{0k} = \rho \hat{h}_k, \qquad \Pi^0_{jk} = -\Lambda_{jk} n(\tau) - \rho m_j(\tau) \hat{h}_k.$$

Гиперповерхность в пространстве проективной связности несет на себе также бесконечное множество аффинных связностей, определяемых формами ω^i, $\hat{\omega}^i_j = \omega^i_j + \Gamma^i_{jk}\omega^k - \delta^i_j \omega^0_0$, в которых коэффициенты Γ^i_{jk} являются компонентами объекта аффинной связности. Положив

$$\Gamma^i_{jk} = \Lambda_{jk} n^i(\tau) + \delta^i_j m_k(\rho) + \delta^i_k m_j(\sigma),$$

мы получим трехпараметрическое семейство аффинных связностей, внутренне присоединенных к гиперповерхности.

Замечание. Все полученные объекты и определяющие их формулы сохраняются и для гиперповерхности пространства аффинной связности, при этом лишь упрощаются их дифференциальные уравнения за счет условия $\omega^0_j \equiv 0$. В частности, благодаря этому условию в пространстве аффинной связности система величин $\widetilde{b_i a^{ik}}$ является системой компонент линейного объекта, определяющего вектор обобщенной аффинной нормали Бляшке: $\mathbf{n} = \frac{1}{N+1} \widetilde{b_i a^{ik}} \mathbf{e}_k(u) + \mathbf{e}_N(u)$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Cartan, Leçons sur la théorie des éspaces á connexion projective, Paris, 1937. [2] С. П. Фиников, Проективно-дифференциальная геометрия, 1937. [3] Г. Ф. Лаптев, Тр. Московск. матем. общ., 2, 275 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

Б. ПАСЫНКОВ

О ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ СПЕКТРАХ И РАЗМЕРНОСТИ БИКОМПАКТОВ, В ЧАСТНОСТИ БИКОМПАКТНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком П. С. Александровым 6 V 1958)

Введение. Ниже всюду, если не оговорено противное, рассматриваются спектры (определение см. в [1], § 6) с проекциями «в».

Спектр $S = \{X_\alpha, \varpi_\alpha^\beta\}$ назовем полиэдральным, если X_α являются полиэдрами; если при этом проекции ϖ_α^β при некоторых подразделениях X_β и X_α симплициальны и аффинны на симплексах подразделения, то спектр S будем называть симплициальным. Спектр $S = \{X_\alpha, \varpi_\alpha^\beta\}$ назовем n-мерным в смысле dim, если $\dim X_\alpha \leqslant n$ для всех α.

Основными результатами этой работы являются следующие предложения:

Теорема 1. а) *Всякий бикомпакт является пространством некоторого полиэдрального спектра.*

б) *Для нульмерных бикомпактов этот спектр можно взять нульмерным, симплициальным и с проекциями «на».*

Теорема 2. а) *Если бикомпакт X есть пространство n-мерного в смысле* dim *спектра $S = \{X_\alpha, \varpi_\alpha^\beta\}$, то $\dim X \leqslant n$.*

б) *Если бикомпакт X есть пространство n-мерного полиэдрального спектра, то для любого замкнутого множества $\Phi \subseteq X$ существуют сколь угодно тесные окрестности, граница которых принадлежит пространству некоторого $(n-1)$-мерного спектра компактов.*

Попутно доказывается:

в) *Если $\dim X = n$, где $n = 0$ или 1, и X есть пространство n-мерного полиэдрального спектра, то*

$$n = \dim X = \operatorname{ind} X = \operatorname{Ind} X.$$

Отсюда вытекает, что *бикомпакты Лунца* [2] *и Локуциевского* [3], *для которых* $\dim X = 1$, $\operatorname{ind} X = 2$ *не являются пространствами никакого одномерного полиэдрального спектра, т. е. что размерность* $\dim X$ *бикомпакта X не может быть, вообще говоря, определена как наименьшая из размерностей полиэдров, аппроксимирующих этот бикомпакт.*

Теорема 3. *Если бикомпакт X есть пространство n-мерного симплициального спектра, то $n \geqslant \operatorname{Ind} X$.*

Отсюда вытекает: *если $\dim X = n$ и X есть пространство n-мерного симплициального спектра, то*

$$n = \dim X = \operatorname{ind} X = \operatorname{Ind} X.$$

В заключение доказывается:

Теорема 4. *Для бикомпактной топологической группы X*

$$\dim X = \operatorname{ind} X = \operatorname{Ind} X.$$

§ 1. Доказательство теоремы 1. а) Пусть τ есть вес бикомпакта X; тогда X можно считать погруженным в тихоновский кирпич J^τ веса τ. Снабдим все одномерные грани J^τ индексами из некоторого множества $A=\{\alpha\}$. Через $J^{n(\alpha_1\ldots\alpha_n)}$ обозначим грань J^τ, равную $\prod_{i=1}^{n} J^{1(\alpha_i)}$, а через $X^{n(\alpha_1\ldots\alpha_n)}$ — проекцию множества X на эту грань. Рассмотрим такие подразделения n-мерных граней J^τ на кубы, чтобы длина одномерных граней кубов подразделения равнялась $1/2^n$. Выбросим из $J^{n(\alpha_1\ldots\alpha_n)}$ последовательно (по размерности) открытые старшие кубы, не содержащие точек из $X^{n(\alpha_1\ldots\alpha_n)}$. Взяв оставшиеся после операции выбрасывания окаймляющие полиэдры с естественным порядком и проекциями, получим искомый спектр.

б) Если бикомпакт X нульмерен, то в нем можно выбрать базу из открыто-замкнутых множеств $\gamma=\{\Gamma_\alpha\}$, а погружающую систему функций задать так: $f_\alpha=0$ на Γ_α, $f_\alpha=1$ на $X\setminus\Gamma_\alpha$. В этом случае $X^{n(\alpha_1\ldots\alpha_n)}$ будут состоять просто из конечного числа точек и дадут нужный нам спектр.

Доказательство теоремы 2. По определению, база $\mathfrak{B}$ в пространстве X спектра $S=\{X_\alpha, \mathfrak{w}_\alpha^\beta\}$ задается так. Фиксируется конечное число индексов $\alpha_1, \ldots, \alpha_s$; в $X_{\alpha_1}, \ldots, X_{\alpha_s}$ выбираются произвольные открытые множества $V_{\alpha_1}, \ldots, V_{\alpha_s}$ и множество

$$O=\mathcal{E}\{x,\ x=\{x_\alpha\},\quad x_{\alpha_i}\in V_{\alpha_i},\quad i=1,\ \ldots,\ s\}$$

объявляется элементом базы пространства X, индуцированным набором $V_{\alpha_1}, \ldots, V_{\alpha_s}$. Докажем прежде всего две леммы.

Лемма 1. *Каждый элемент O базы $\mathfrak{B}$ пространства X можно предполагать индуцированным лишь одним V_α.*

В самом деле, пусть O задается набором $V_{\alpha_1}, \ldots, V_{\alpha_s}$. Взяв в X_α, где $\alpha>\alpha_i$, $i=1, \ldots, s$, множество $\cap(\mathfrak{w}_{\alpha_i}^{\alpha})^{-1}V_{\alpha_i}$, получим искомое V_α.

Лемма 2. *Для любого конечного покрытия $\gamma=\{O_1, \ldots, O_s\}$, состоящего из элементов базы $\mathfrak{B}$, замкнутого множества $\Phi\subseteq X$ можно найти X_α и в нем систему открытых множеств $\gamma_\alpha=\{V_{\alpha 1}, \ldots, V_{\alpha s}\}$, индуцирующую в X систему γ.*

В самом деле, можно считать, что O_i индуцируется множеством V_{α_i}, $i=1, \ldots, s$. Взяв в X_α, $\alpha>\alpha_i$, $V_{\alpha i}=(\mathfrak{w}_{\alpha_i}^{\alpha})^{-1}V_{\alpha_i}$, $i=1, \ldots, s$, получим искомую систему γ_α.

Замечание к лемме 2. Ясно, что $V_\alpha=\cup V_{\alpha i}$ индуцирует в X элемент базы $O=\cup O_i$, содержащий множество Φ.

Докажем теперь утверждение а) теоремы 2. Возьмем произвольное покрытие бикомпакта X. Вписываем в него конечное покрытие γ из элементов базы $\mathfrak{B}$. По лемме 2 находим соответствующее X_α и его покрытие γ_α. Так как $\dim X_\alpha\leqslant n$, то вписываем в γ_α покрытие ω_α кратности $\leqslant n+1$, которое индуцирует в X покрытие ω кратности $\leqslant n+1$, вписанное в γ. Пункт а) доказан.

Доказательству пункта б) предпошлем две дальнейшие леммы.

Лемма 3. *Бикомпакт X, являющийся пространством нульмерного спектра бикомпактов, нульмерен.*

Это вытекает из пункта а) теоремы 2.

Лемма 4. *Пусть X есть пространство спектра $S=\{X_\alpha, \mathfrak{w}_\alpha^\beta\}$; тогда X есть пространство спектра $S'=\{X_\alpha, \mathfrak{w}_\alpha^\beta\}$, где $\alpha\geqslant\alpha_0$.*

Доказательство этой леммы затруднений не представляет.

Докажем теперь утверждение б) теоремы 2. X есть пространство n-мерного полиэдрального спектра $S=\{X_\alpha, \mathfrak{w}_\alpha^\beta\}$. Так как $\Phi\subseteq X$ есть бикомпакт, то, в силу замечания к лемме 2, можно считать, что произвольная окрестность $O\Phi$ индуцируется элементом V_{α_0}. По лемме 4, перейдем теперь к рассмотрению спектра S', $\alpha\geqslant\alpha_0$.

Для каждого α возьмем множества $F_\alpha=[V_\alpha]\setminus V_\alpha$, где $V_\alpha=(\mathfrak{w}_{\alpha_0}^\alpha)^{-1}V_{\alpha_0}$. Множества F_α образуют спектр из компактов, если их брать с естественными проекциями и порядком. Достаточно показать, что $\mathfrak{w}_\alpha^\beta F_\beta\subseteq F_\alpha$. Но это легко следует из транзитивности спектра. Возьмем произвольное подразделение X_τ; из того, что F_α нигде не плотно в каждом n-мерном симплексе подразделения, следует, что $\dim F_\alpha\leqslant n-1$.

Пространство спектра $s=\{F_\alpha, \mathfrak{w}_\alpha^\beta\}$ обозначим через F. Покажем, что $[O\Phi]\setminus O\Phi\subseteq F$. Пусть $x=\{x_\alpha\}\in[O\Phi]\setminus O\Phi$. В любой окрестности Ox содержатся точки из $O\Phi$, в частности и тогда, когда Ox есть базисная окрестность, индуцированная произвольной $Vx_\tau\subseteq X_\tau$, т. е. $V_\alpha\cap Vx_\tau\neq\Lambda$, т. е. $x_\alpha\in F_\alpha$ для любого α. Утверждение б) доказано.

Докажем пункт в). Для бикомпактов известно, что $\dim X\leqslant\operatorname{ind}X\leqslant\operatorname{Ind}X$, а для нульмерных бикомпактов все эти три размерности совпадают.

Для $n=0$ утверждение в) очевидно. Пусть $n=1$. Тогда любое замкнутое множество $\Phi\subset X$ имеет сколь угодно тесную окрестность, граница которой принадлежит нульмерному бикомпакту, т. е. сама нульмерна; значит, $\operatorname{Ind}X\leqslant 1$.

§ 2. Доказательство теоремы 3. Пусть бикомпакт X есть пространство n-мерного симплициального спектра $S=\{X_\alpha, \mathfrak{w}_\alpha^\beta\}$. Докажем, что $\operatorname{Ind}X\leqslant n$. Возьмем произвольное замкнутое множество $\Phi\subset X$. Пусть $O\Phi$ — окрестность Φ; можно считать, что она индуцируется некоторым множеством V_{α_0}. Рассмотрим теперь спектр $S'=\{X_\alpha, \mathfrak{w}_\alpha^\beta\}$, $\alpha\geqslant\alpha_0$, и пусть Φ_α есть проекция Φ в X_α. Тогда $\Phi_{\alpha_0}\subseteq V_{\alpha_0}$. Можно найти полиэдральную окрестность W_{α_0} множества Φ_{α_0}, содержащуюся в V_{α_0}. Рассмотрим множества $P_\alpha=[W_\alpha]\setminus W_\alpha$, где $W_\alpha=(\mathfrak{w}_{\alpha_0}^\alpha)W_{\alpha_0}$. Повторяя рассуждения пункта б) предыдущей теоремы, получим, что P_α образуют $(n-1)$-мерный симплициальный спектр, пространство которого содержит границу базисной окрестности множества Φ, индуцированной W_{α_0}.

Для $n=0$ теорема 3 верна; индукцией она распространяется на случай любого n.

§ 3. Доказательство теоремы 4 опирается на некоторые вспомогательные рассмотрения. Пусть даны два спектра: $S_X=\{X_\alpha, \mathfrak{w}_\alpha^{\alpha'}\}$ и $S_Y=\{Y_\beta, \mathfrak{w}_\beta^{\beta'}\}$, множества индексов которых обозначим соответственно через $A=\{\alpha\}$ и $B=\{\beta\}$, а предельные пространства через X и Y. Множество C всех пар $\gamma=(\alpha,\beta)$ частично упорядочим, полагая $(\alpha',\beta')>(\alpha,\beta)$, если одновременно $\alpha'>\alpha$ и $\beta'>\beta$. Индексу $\gamma=(\alpha,\beta)$ ставим в соответствие пространство $Z_\gamma=X_\alpha\times Y_\beta$ и для $\gamma'>\gamma$ определяем проекцию $\mathfrak{w}_\gamma^{\gamma'}$ по формуле

$$\mathfrak{w}_\gamma^{\gamma'}(x_{\alpha'}, y_{\beta'})=(\mathfrak{w}_\alpha^{\alpha'}x_{\alpha'}, \mathfrak{w}_\beta^{\beta'}y_{\beta'}).$$

Получаем таким образом спектр $S_Z=\{z_\gamma, \mathfrak{w}_\gamma^{\gamma'}\}$, который называем произведением спектров S_X и S_Y. Легко убедиться, что *пространство Z спектра S_Z гомеоморфно произведению $X\times Y$.*

§ 4. Доказательство теоремы 4. Известно, что всякая связная конечномерная бикомпактная группа есть просто компакт ([4], стр. 107), т. е. является пространством симплициального спектра соответствующей размерности ([5] гл. IV, стр. 183). Из результатов Мостерта ([6]) следует, что пространство всякой бикомпактной группы G разлагается в то-

пологическое произведение пространства связной компоненты K своей единицы и пространства фактор-группы по этой компоненте. Эта фактор-группа нульмерна, т. е. имеет нульмерный симплициальный спектр, причем пространства, которые его составляют, состоят из конечного числа точек. Перемножая симплициальные спектры для K и G/K, получим симплициальный спектр для G той же размерности, что и для K, т. е. $\dim G = \operatorname{ind} G = \operatorname{Ind} G = \dim K$, что и требовалось доказать.

Работа выполнена под руководством акад. П. С. Александрова, которому автор выражает свою глубокую благодарность.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. С. Александров, Усп. матем. наук, **2**, в. 1 (1947). [2] А. Л. Лунц, ДАН, 66, № 5 (1949). [3] О. В. Локуциевский, ДАН, **67**, № 2 (1949). [4] А. Вейль, Интегрирование в топологических группах и его применения, ИЛ, 1950. [5] H. Freudenthal, Compositio Math., **4** (1937). [6] P. S. Mostert, Duke Math. J., **23**, 57 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

М. С. ПИНСКЕР

ЭКСТРАПОЛИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ВЕКТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ И КОЛИЧЕСТВО ИНФОРМАЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЕСЯ В ОДНОМ ВЕКТОРНОМ СТАЦИОНАРНОМ СЛУЧАЙНОМ ПРОЦЕССЕ ОТНОСИТЕЛЬНО ДРУГОГО, СТАЦИОНАРНО С НИМ СВЯЗАННОГО

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 1 III 1958)

1°. $\xi = (\{\xi(t)\}) = (\{\xi_1(t)\}, \{\xi_2(t)\}, \ldots, \{\xi_n(t)\})$ есть векторный стационарный случайный процесс, если $\xi_1 = (\{\xi_1(t)\})$, $\xi_2 = (\{\xi_2(t)\})$, $\ldots$, $\xi_n = (\{\xi_n(t)\})$ — стационарные и стационарно связанные случайные процессы ([7]). Предполагается, что $\mathbf{M}\xi_i(t) = 0$, $\mathbf{D}\xi_i(t) < \infty$, $i = 1, \ldots, n$.

В случаях, когда t пробегает всевозможные целые значения или всевозможные действительные значения, мы будем называть ξ случайным векторным процессом, соответственно, дискретного или непрерывного аргумента.

Пусть H_t — замкнутая линейная оболочка случайных величин $\xi_i(\tau)$ *, $\tau \leqslant t$; $i = 1, \ldots, n$, и пусть $\hat{\xi}_i(s)$, $s > 0$, — перпендикуляры, опущенные из $\xi_i(t+s)$ на H_t. Процесс ξ имеет ранг $k \leqslant n$, если среди $\hat{\xi}_i(s)$, $i = 1, \ldots, n$, имеются точно k линейно независимых случайных величин; легко видеть, что k не зависит от s и t.

Теорема 1. *Если* $\xi = (\{\xi(t)\}) = (\{\xi_1(t)\}, \ldots, \{\xi_n(t)\})$ *— стационарный векторный случайный процесс дискретного аргумента и*

$$\hat{r}_{ij} = \mathbf{M}\hat{\xi}_i(1)\hat{\xi}_j(1),$$

то

$$(\det \|\hat{r}_{ij}\|_{i,j=1,\ldots,n})^{1/2} = (2\pi)^{n/2} \exp \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \log \det \|f_{\xi_i\xi_j}(\lambda)\|_{i,j=1,\ldots,n} d\lambda; \qquad (1)$$

$f_{\xi_i\xi_j}(\lambda) = F'_{\xi_i\xi_j}(\lambda)$; $F_{\xi_i\xi_j}(\lambda)$ *— спектральные функции и взаимные спектральные функции процессов* ξ_i *и* ξ_j.

Из теоремы следует, что векторный процесс ξ имеет ранг n тогда и только тогда, когда интеграл $\int_{-\pi}^{\pi} \log \det \|f_{\xi_i\xi_j}(\lambda)\|_{i,j=1,\ldots,n} d\lambda$ сходится.

Отсюда легко вытекает теорема Засухина ([5, 6]):

Для того чтобы векторный процесс ξ *был регулярным ранга* n, *необходима и достаточна абсолютная непрерывность спектральных и взаимных спектральных функций процессов* ξ_i, $i = 1, \ldots, n$, *и сходимость интеграла*

$$\int_{-\pi}^{\pi} \log \det \|f_{ij}(\lambda)\|_{i,j=1,\ldots,n} d\lambda \qquad (2)$$

* Сходимость понимается в среднем квадратичном, т. е. $\zeta_i \to \zeta$, если $\mathbf{M}|\zeta_i - \zeta|^2 \to 0$.

в случае, когда ξ *— процесс дискретного аргумента* t, *и интеграла*

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\log \det \| f_{ij}(\lambda) \|_{i,\, j=1,\, \ldots,\, n}}{1+\lambda^2}\, d\lambda \tag{3}$$

в случае, когда ξ *— процесс непрерывного аргумента* t.

2⁰. Стационарные векторные случайные процессы $\xi = (\{\xi(t)\}) = (\{\xi_1(t)\}, \ldots, \{\xi_n(t)\})$ и $\eta = (\{\eta(t)\}) = (\{\eta_1(t)\}, \ldots, \{\eta_n(t)\}) = (\{\xi_{n+1}(t)\}, \ldots, \{\xi_{n+m}(t)\})$ стационарно связаны, если стационарно связаны случайные процессы $\xi_1, \ldots, \xi_{n+m}$.

В соответствии с ([1–4]) введем два варианта определения скорости создания информации о процессе η при наблюдении процесса ξ

$$\vec{I}(\xi,\ \eta) = \frac{1}{T} MI(\xi_T,\ \eta \mid \xi_-); \tag{4}$$

$$\bar{I}(\xi,\ \eta) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} I(\xi_T,\ \eta_T), \tag{5}$$

где ξ_T и ξ_- части $\xi(\tau)$, соответственно, $0 \leqslant \tau \leqslant T$ и $-\infty < \tau \leqslant 0$ векторного процесса $\xi = (\{\xi(t)\})$.

В случае непрерывного аргумента t бывает полезным ввести в рассмотрение процессы дискретного аргумента $\xi^{(h)} = (\{\xi^{(h)}(l)\}) = (\{\xi_1^{(h)}(l)\}, \ldots, \ldots, \{\xi_n^{(h)}(l)\})$, где $\xi_i^{(h)}(l) = \xi_i(hl)$, $i = 1, \ldots, n$, и для процессов непрерывного аргумента можно предложить еще два варианта определения скорости создания информации

$$\vec{I}^{(\text{д})}(\xi,\ \eta) = \lim_{h \to +0} \frac{1}{h} \vec{I}(\xi^{(h)},\ \eta^{(h)}); \tag{6}$$

$$\bar{I}^{(\text{д})}(\xi,\ \eta) = \lim_{h \to +0} \bar{I}(\xi^{(h)},\ \eta^{(h)}). \tag{7}$$

Теорема 2.

$$\bar{I}(\xi,\ \eta) \geqslant \bar{I}^{(\text{д})}(\xi,\ \eta) \geqslant \vec{I}^{(\text{д})}(\xi,\ \eta) \geqslant \vec{I}(\xi, \eta).$$

3⁰. Положим

$$M = \int \log \frac{\widetilde{A}_\xi(\lambda)\, \widetilde{A}_\eta(\lambda)}{\widetilde{A}_{\xi\eta}(\lambda)}\, d\lambda, \tag{8}$$

где $\widetilde{A}_\xi(\lambda)$ и $\widetilde{A}_\eta(\lambda)$ — миноры наивысшего k-го и r-го порядков, отличные от нуля, матриц $\| f_{\xi_i \xi_j}(\lambda) \|_{i,\, j=1,\, \ldots,\, n}$ и $\| f_{\eta_i \eta_j}(\lambda) \|_{i,\, j=1,\, \ldots,\, m} = \| f_{\xi_i \xi_j}(\lambda) \|_{i,\, j=n+1,\, \ldots,\, n+m}$. $\widetilde{A}_{\xi\eta}(\lambda)$ — минор $(k+r)$-го порядка матрицы $\| f_{\xi_i \xi_j}(\lambda) \|_{i,\, j=1,\, \ldots,\, n+m}$, содержащей миноры $\widetilde{A}_\xi(\lambda)$ и $\widetilde{A}_\eta(\lambda)$. Если $k = 0$ или $r = 0$, то полагаем подынтегральное выражение также равным нулю.

Для векторных процессов дискретного аргумента интеграл берется в пределах от $-\pi$ до π, а для векторных процессов непрерывного аргумента — в пределах от $-\infty$ до ∞.

Замечание. Хотя выбор $\widetilde{A}_\xi(\lambda)$ и $\widetilde{A}_\eta(\lambda)$ может быть осуществлен неоднозначно, т.е. для данного λ может существовать несколько миноров $\widetilde{A}_\xi(\lambda)$ и $\widetilde{A}_\eta(\lambda)$, соответственно, k-го и r-го порядка, отличных от нуля, тем не менее значения подынтегрального выражения не зависят от $\widetilde{A}_\xi(\lambda)$ и $\widetilde{A}_\eta(\lambda)$.

Теперь, используя теорему 1, легко доказать следующие теоремы, являющиеся обобщением теорем, доказанных в ([8]).

Теорема 3. *Если* ξ, η *— стационарные и стационарно связанные векторные случайные процессы, пара* (ξ, η) *имеет нормальное распределение* и* ξ *— регулярный процесс, то*

$$\vec{I}(\xi, \eta) = M. \tag{9}$$

Если же ξ *— сингулярный векторный процесс, то*

$$\vec{I}(\xi, \eta) = 0.$$

Когда ранг векторного процесса ξ равен n, то теорему 3 можно усилить, а именно:

Теорема 4. *Если* ξ, η *— стационарные и стационарно связанные векторные процессы, пара* (ξ, η) *имеет нормальное распределение и ранг процесса* $\xi = (\{\xi(t)\}) = (\{\xi_1(t)\}, \ldots, \{\xi_n(t)\})$ *равен* n, *то*

$$\bar{I}^{(д)}(\xi, \eta) = \vec{I}^{(д)}(\xi, \eta) = \vec{I}(\xi, \eta) = M. \tag{10}$$

Если все функции $f_{\xi_i \xi_j}(\lambda)$ *рациональны, то*

$$\bar{I}(\xi, \eta) = M. \tag{11}$$

Отметим, что равенство (11) можно установить и в ряде других случаев; по-видимому, оно будет всегда верно, когда один из векторных процессов ξ или η регулярен.

Далее, если векторный процесс — шум $\zeta(t) = \xi(t) - \eta(t)$ независим от $\eta(t)$, то из (8) следует

$$M = \int \log \frac{\widetilde{A}_\xi(\lambda)}{\widetilde{A}_\zeta(\lambda)}\, d\lambda; \tag{12}$$

в частности, при $n = m = 1$ получаем хорошо известное ([4], [8]) выражение

$$M = \int \log \left(1 + \frac{f_{\xi\xi}(\lambda)}{f_{\zeta\zeta}(\lambda)}\right) d\lambda. \tag{13}$$

Поступило
26 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Гельфанд, А. Н. Колмогоров, А. М. Яглом, ДАН, **111**, 745 (1956). [2] А. Н. Колмогоров, Тр. сессии по автоматическим проблемам производства, Изд. АН СССР, 1956. [3] А. Н. Колмогоров, А. М. Яглом, И. М. Гельфанд, Доклад на 3-м матем. съезде, **3**, 1956. [4] C. E. Shannon, W. Weaver, The Mathematical Theory of Communications, 1949, p. 3. [5] А. Н. Колмогоров, Бюлл. МГУ, **2**, 6(1941). [6] В. Н. Засухин, ДАН, **33**, 435 (1941). [7] А. М. Яглом, Усп. матем. наук, **7**, № 5, 3 (1952). [8] М. С. Пинскер, ДАН, **99**, 213 (1954).

* Т. е. совместное распределение случайных величин $\xi_1(t_1), \ldots, \xi_{n+m}(t_s)$ нормальное.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

О. В. САРМАНОВ

МАКСИМАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ (НЕСИММЕТРИЧНЫЙ СЛУЧАЙ)

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 21 II 1958*)

1. Пусть $F(x, y)$ — плотность распределения, определяющая корреляцию между случайными величинами x и y в прямоугольной области $\Omega = [a \leqslant x \leqslant b;\ a_1 \leqslant y \leqslant b_1]$, которая может быть и бесконечной.

Через

$$p(x) = \int_{a_1}^{b_1} F(x, y)\, dy, \qquad P(y) = \int_{a}^{b} F(x, y)\, dx$$

обозначим априорные плотности, соответственно x и y и предположим, что квадрат ядра

$$K(x, y) = \frac{F(x, y)}{\sqrt{p(x)P(y)}}$$

интегрируем по обеим переменным,

Несимметричная плотность $F(x, y)$ определяет две симметрические плотности

$$F_1(x, y) = \int_{a_1}^{b_1} \frac{F(x, t)\, F(y, t)}{P(t)}\, dt; \qquad F_2(x, y) = \int_{a}^{b} \frac{F(t, x)\, F(t, y)}{p(t)}\, dt \tag{1}$$

и два симметричных ядра

$$K_1(x, y) = \frac{F_1(x, y)}{\sqrt{p(x)\, p(y)}}; \qquad K_2(x, y) = \frac{F_2(x, y)}{\sqrt{P(x)\, P(y)}}. \tag{2}$$

Ядра (2) положительны и имеют одинаковые спектры собственных чисел

$$1 < \lambda_1^2 \leqslant \lambda_2^2 \leqslant \ldots \leqslant \lambda_k^2 \leqslant \ldots \tag{3}$$

и, вообще говоря, различные спектры собственных функций

$$\{\varphi_i(x)\}, \qquad \{\psi_i(x)\}, \qquad i = 1,2,\ldots \tag{4}$$

Согласно теории собственных функций Гильберта — Шмидта спектр ядра $K(x, y)$ имеет вид.

$$1 \qquad \lambda_i$$
$$\sqrt{p(x)}, \quad \sqrt{P(y)}, \quad \sqrt{p(x)}\,\varphi_i(x), \quad \sqrt{P(y)}\,\psi_i(y), \qquad i = 1,2,\ldots, \tag{5}$$

причем билинейное разложение

$$K(x, y) \sim \sqrt{p(x)}\ \sqrt{P(y)} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varphi_i(x)\sqrt{p(x)}\ \psi_i(y)\sqrt{P(y)}}{\lambda_i} \tag{6}$$

сходится в среднем к $K(x, y)$ в области Ω.

2. Определение. $R^* = \frac{1}{\lambda_1}$ назовем максимальным (по абсолютной величине) коэффициентом корреляции, соответствующим плотности $F(x, y)$. Это определение аналогично введенному в работе [1] понятию максимального коэффициента для симметричной плотно-

сти. В частности, $R^{**} = \frac{1}{\lambda_1^2}$ есть максимальный коэффициент корреляции для симметричных плотностей (1).

3. Для вычисления максимального коэффициента корреляции можно рекомендовать следующий процесс последовательных приближений, сходимость которого доказана, например, в работе [2].

В качестве «нулевого приближения» $r_0(y)$ можно взять любую функцию, имеющую дисперсию (не ограничивая общности, будем считать, что среднее значение $r_0(y)$ равно нулю). Положим

$$r_{2k+1}(x) = \int_{a_1}^{b_1} r_{2k}(y) \frac{F(x, y)}{p(x)}\, dy, \quad r_{2k+2}(y) = \int_{a}^{b} r_{2k+1}(x) \frac{F(x, y)}{P(y)}\, dx,$$
$$k = 0, 1, 2, \ldots \tag{7}$$

Тогда, как это следует из работы [2], первая пара собственных функций с точностью до нормирующих множителей e_1 и g_1 определяется равенствами

$$e_1 \psi_1(y) = \lim_{k \to \infty} r_{2k}(y) \lambda_1^{2k}, \quad g_1 \varphi_1(x) = \lim_{k \to \infty} r_{2k+1}(x) \lambda_1^{2k}. \tag{8}$$

Если k достаточно велико, то

$$R^{**} = \frac{1}{\lambda_1^2} \approx \frac{r_{2k}(y)}{r_{2k-2}(y)} \approx \frac{r_{2k+1}(x)}{r_{2k-1}(x)}. \tag{9}$$

Знак коэффициента корреляции R^* между найденными функциями $\varphi_1(x)$ и $\psi_1(y)$ легко определяется непосредственным вычислением.

4. Целесообразность введения понятия максимального коэффициента корреляции оправдывается следующими теоремами.

Теорема 1. *Для независимости случайных величин x, y необходимо и достаточно обращение в нуль максимального коэффициента корреляции.*

Доказательство. Необходимость очевидна, так как если x и y независимы, $\varphi_1(x)$ и $\psi_1(y)$ тоже независимы, и коэффициент корреляции между ними равен нулю, т. е. $R^* = 0$.

Пусть теперь $R^* = \frac{1}{\lambda_1} = 0$; тогда, согласно (5), ядро $K(x, y)$ не имеет собственных функций кроме $1 \cdot \sqrt{p(x)}$ и $1 \cdot \sqrt{P(y)}$, а из сходимости в среднем билинейного разложения (6) вытекает, что

$$\int_a^b \int_{a_1}^{b_1} \left[\frac{F(x, y)}{\sqrt{p(x) P(y)}} - \sqrt{p(x) P(y)} \right]^2 dx\, dy = 0,$$

т. е.

$$F(x, y) = p(x) P(y) \tag{10}$$

почти при всех x и y из области Ω, что и требовалось доказать.

Теорема 2. *Если корреляция прямолинейна, то обычный коэффициент корреляции R между x и y совпадает с максимальным коэффициентом корреляции R^*.*

Доказательство. В этом случае в спектре (5) имеется пара линейных и, следовательно, монотонных собственных функций

$$\varphi_1(x) = \frac{x - c}{\sigma}, \qquad \psi_1(y) = \frac{y - c_1}{\sigma_1}, \tag{11}$$

где c и c_1 — средние, а σ^2 и σ_1^2 — дисперсии соответственно x и y.

Известно (см., например, [3]), что если в спектре несимметричного стохастического ядра имеется пара монотонных функций, то они принадлежат всегда первому собственному числу, поэтому коэффициент корреляции

между x и y, равный коэффициенту корреляции между их линейными функциями $\frac{x-c}{\sigma}$ и $\frac{y-c_1}{\sigma_1}$, совпадает с максимальным коэффициентом корреляции, что и требовалось доказать.

5. Для дискретных случайных величин максимальный коэффициент корреляции определяется аналогично.

Пусть корреляционная зависимость между дискретными случайными величинами определяется прямоугольной матрицей

$$\{pij\}, \quad i = 1,2,\ldots, n, \quad j = 1,2,\ldots, m, \tag{12}$$

где

$$0 \leqslant p_{ij} = \mathbf{P}\{x = x_i;\ y = y_j\}, \quad \sum_{ij} p_{ij} = 1,$$
$$p_i = \sum_{j=1}^{m} p_{ij} = \mathbf{P}\{x = x_i\}, \quad P_j = \sum_{i=1}^{n} p_{ij} = \mathbf{P}\{y = y_j\}. \tag{13}$$

С помощью (12) образуем две квадратные симметричные матрицы

$$\left\{\frac{p_{ij}^{(1)}}{\sqrt{p_i p_j}}\right\}, \quad i,j = 1,2,\ldots, n; \qquad \left\{\frac{p_{ij}^{(2)}}{\sqrt{P_i P_j}}\right\}, \quad i,\ j = 1,2,\ldots, m. \tag{14}$$

где

$$p_{ij}^{(1)} = \sum_{k=1}^{m} \frac{p_{ik}p_{jk}}{P_k}, \qquad p_{ij}^{(2)} = \sum_{k=1}^{n} \frac{p_{ki}p_{kj}}{p_k}, \tag{15}$$

Тогда коэффициент корреляции между первыми собственными векторами матриц (14) называется максимальным коэффициентом корреляции R^* между случайными величинами с корреляционной таблицей (12).

Заметим, что с матрицей (12), имеющей n строк и m столбцов, можно связать бесчисленное множество пар векторов $X\{x_1, x_2,\ldots, x_n\}$ и $Y\{y_1, y_2,\ldots, y_m\}$ и между каждой парой можно вычислить коэффициент корреляции. Если же взять пару первых собственных векторов матриц (14), то коэффициент корреляции между ними имеет миксимальное (по абсолютной величине) значение. Квадрат максимального коэффициента корреляции есть первое собственное число обеих матриц (14).

Процесс последовательных приближений для нахождения R^* аналогичен описанному в п. 3.

Пусть $r_0(y)$ — произвольный вектор с координатами $\{y_1^{(0)}, y_2^{(0)},\ldots, y_m^{(0)}\}$ такой, что

$$\sum_{j=1}^{m} y_j^{(0)} P_j = 0.$$

Положим

$$x_i^{(2k+1)} = \sum_{j=1}^{m} \frac{p_{ij}}{p_i} y_j^{(2k)}, \qquad i = 1,2,\ldots, n, \quad k = 0,1,2,\ldots,$$
$$y_j^{(2k+2)} = \sum_{i=1}^{n} \frac{p_{ij}}{P_j} x_i^{(2k+1)}, \qquad j = 1,2,\ldots, m, \quad k = 0,1,2,\ldots$$

Если k достаточно велико, то

$$R^{*2} = \frac{1}{\lambda_1^2} \approx \frac{y_j^{(2k)}}{y_j^{(2k-2)}} \approx \frac{x_i^{(2k+1)}}{x_i^{(2k-1)}}$$

при всех i и j.

Координаты первых собственных векторов матриц (14) определяются из условий

$$\xi_i = \lim_{k \to \infty} x_i^{(2k+1)} \lambda_1^{2k}, \quad i = 1,2,\ldots, n;$$
$$\eta_j = \lim_{k \to \infty} y_j^{(2k)} \lambda_1^{2k}, \quad j = 1,2,\ldots, m. \qquad (16)$$

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
20 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. В. Сарманов, ДАН, 120, № 4 (1958). [2] О. В. Сарманов, ДАН, 53, № 9 (1946). [3] М. К. Номоконов, ДАН, 72, № 6 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИКА

Г. С. ХОВАНСКИЙ

НОМОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРИБЛИЖЕННОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ФУНКЦИИ ОДНОГО ПЕРЕМЕННОГО

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 2 I 1958)

Уравнения

$$\Phi [v, f(u)\cos\alpha - g(u)\sin\alpha + A, f(u)\sin\alpha + g(u)\cos\alpha + B] = 0; \quad (1)$$

$$F [f(u, v)\cos\alpha + g(u, v)\sin\alpha + A, -f(u, v)\sin\alpha + g(u, v)\cos\alpha + B] = 0, \quad (2)$$

связывающие переменные u и v с тремя параметрами A, B и α, можно представить транспарантными номограммами с тремя степенями свободы перемещения транспаранта ([5]).

На неподвижной плоскости номограммы зависимости (1) находится семейство линий v, уравнение которого $\Phi(v, x, y) = 0$; на транспаранте — шкала u, построенная по уравнениям $x = f(u)$, $y = g(u)$. На неподвижной плоскости номограммы зависимости (2) находится поле (u, v), уравнения которого $x = f(u, v)$, $y = g(u, v)$; на транспаранте — немая шкала L, заданная уравнением $F(x, y) = 0$. Кроме того, обе номограммы имеют элементы, соответствующие параметрам A, B и α. Каждому положению транспаранта на неподвижной плоскости номограммы уравнения (1) или (2) отвечают некоторые значения параметров A, B и α.

Уравнения (1) и (2) и их частные случаи можно использовать для решения номографическими методами следующих задач, связанных с приближенным представлением функций одного переменного:

Задача 1. Интерполирование с помощью формул (1) и (2).

Задача 2. Подбор параметров эмпирических формул типа (1) и (2).

Задача 3. Исследование абсолютных и относительных погрешностей при замене данной функции $\varphi(u)$ функцией из трехпараметрического семейства, определяемого соответственно уравнениями

$$F\{f[u, \varphi(u) - \Delta]\cos\alpha + g[u, \varphi(u) - \Delta]\sin\alpha + A, \\ -f[u, \varphi(u) - \Delta]\sin\alpha + g[u, \varphi(u) - \Delta]\cos\alpha + B\} = 0, \quad (3)$$

$$F\{f[u, (1-\delta)\varphi(u)]\cos\alpha + g[u, (1-\delta)\varphi(u)]\sin\alpha + A, \\ -f[u, (1-\delta)\varphi(u)]\sin\alpha + g[u, (1-\delta)\varphi(u)]\cos\alpha + B\} = 0, \quad (4)$$

принадлежащими к виду (2). Здесь Δ — абсолютная погрешность, δ — относительная погрешность.

Задача 4. Исследование возможности приближенного представления заданной функции $\varphi(u)$ функцией из четырехпараметрического семейства, определяемого уравнением

$$F\{f[u, \varphi(u), C]\cos\alpha + g[u, \varphi(u), C]\sin\alpha + A, \\ -f[u, \varphi(u), C]\sin\alpha + g[u, \varphi(u), C]\cos\alpha + B\} = 0, \quad (5)$$

принадлежащим к виду (2).

Задача 1 (определение v по заданным значениям u, u_1, v_1, u_2, v_2, u_3, v_3) решается на номограммах уравнений (1) или (2) одним наложением транспаранта.

Для решения задачи 2 находят такое положение транспаранта на неподвижной плоскости номограммы уравнения (1) или (2), при котором наилучшим образом (на глаз) выполняются контакты $u_1 \rightarrowtail v_1$, $u_2 \rightarrowtail v_2$, $u_3 \rightarrowtail v_3$, ..., $u_n \rightarrowtail v_n$ в случае номограммы уравнения (1) и контакты $L \rightarrowtail (u_1, v_1)$, $L \rightarrowtail (u_2, v_2)$, $L \rightarrowtail (u_3, v_3)$, ..., $L \rightarrowtail (u_n, v_n)$ в случае номограммы уравнения (2), где u_1 и v_1, u_2 и v_2 и т. д. — экспериментальные значения u и v.

Решение задачи 3 с помощью номограммы уравнения (3) или (4) основано на том, что, перемещая транспарант по неподвижной плоскости номограммы, можно получить наглядное представление о влиянии параметров A, B и α на характер изменения величин Δ или δ в зависимости от u. Это дает возможность легко выбрать приближение, отвечающее тем или иным требованиям, например в чебышевском смысле.

Решение задачи 4 с помощью номограммы уравнения (5) основано на геометрическом истолковании случая превращения уравнения (5) в тождество в некоторых пределах изменения u и при некоторых значениях параметров. Если такое тождество имеет место, то найдется линия C в поле (u, C), с которой носитель немой шкалы L будет совпадать на некотором участке.

Частным случаем уравнения (1) является соотношение $v = \frac{Au + B}{Cu + D}$.

Уравнения (1) и (2) содержат в качестве важных частных случаев зависимости, представимые номограммами с ориентированным транспарантом и номограммами из выравненных точек. Число параметров для этих типов номограмм сокращается на 1.

А. Для номограмм с ориентированным транспарантом уравнения (1) — (5) принимают вид:

$$\Phi [v, f(u) + A, g(u) + B] = 0; \tag{6}$$

$$F [f(u, v) + A, g(u, v) + B] = 0; \tag{7}$$

$$F \{f [u, \varphi(u) - \Delta] + A, g [u, \varphi(u) - \Delta] + B\} = 0; \tag{8}$$

$$F \{f [u, (1 - \delta)\varphi(u)] + A, g [u, (1 - \delta)\varphi(u)] + B\} = 0; \tag{9}$$

$$F \{f [u, \varphi(u), C] + A, g [u, \varphi(u), C] + B\} = 0. \tag{10}$$

Номографическое решение задачи 3 возможно также для зависимостей

$$\varphi(u) - \Delta = A + P(u, B), \quad (1 - \delta)\varphi(u) = AP(u, B),$$
$$\varphi(u) - \Delta = A + P [g(u) + B], \quad (1 - \delta)\varphi(u) = AP [g(u) + B],$$

приводящихся к виду уравнения (6). Переменные Δ и δ в этом случае изображаются либо шкалами, либо семействами линий (две последние формы).

Важные частные случаи зависимостей (8), (9) и (10):

$$\varphi(u) - \Delta = P \{u, A + Q [g(u) + B]\}, \quad (1 - \delta)\varphi(u) = P \{u, A + Q [g(u) + B]\},$$
$$\varphi(u) = P \{u, C, A + Q [g(u, C) + B]\}, \quad \varphi(u) = AP(u) + BQ(u, C) + R(u, C).$$

Б. В случае номограмм из выравненных точек уравнения (2) — (5) заменяются на следующие:

$$A + Bf(u, v) + g(u, v) = 0; \tag{11}$$

$$A + Bf [u, \varphi(u) - \Delta] + g [u, \varphi(u) - \Delta] = 0; \tag{12}$$

$$A + Bf [u, (1 - \delta)\varphi(u)] + g [u, (1 - \delta)\varphi(u)] = 0; \tag{13}$$

$$A + Bf [u, \varphi(u), C] + g [u, \varphi(u), C] = 0. \tag{14}$$

Отметим возможность иного номографического решения задач 1 и 2 для частного случая зависимости (11)

$$A + B\frac{f_1(u) - f_2(v)}{g_2(v) - g_1(u)} + \frac{f_1(u)\,g_2(v) - f_2(v)\,g_1(u)}{g_1(u) - g_2(v)} = 0, \qquad (15)$$

допускающего номограмму из выравненных точек с криволинейными шкалами u и v и бинарным полем (A, B). При использовании формулы (15) и ее частных случаев в качестве интерполяционных формул бинарное поле (A, B) становится немым.

Номографическое решение задачи 3 возможно также для зависимостей

$$\varphi(u) - \Delta = AP(u, B) + Q(u, B), \quad (1 - \delta)\varphi(u) = AP(u, B) + Q(u, B),$$

допускающих номограммы из выравненных точек, в которых переменные Δ или δ представлены шкалами.

Важные частные случаи уравнений (12) — (14):

$$\varphi(u) - \Delta = AP(u) + BQ(u) + R(u), \quad (1 - \delta)\varphi(u) = AP(u) + BQ_1(u) + R(u),$$
$$\varphi(u) = AP(u, C) + BQ(u, C) + R(u, C).$$

Практические примеры решения задач 2, 3 и 4 с помощью номограмм из выравненных точек можно найти в работах [1–4].

Поступило
27 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Bataillier, Revue d'artillerie, 69 (1906). [2] И. Н. Денисюк, Номографич. сборн., Изд. МГУ, 1951. [3] Г. С. Хованский, Вычислительн. матем., сборн. I, Изд. АН СССР, 1957. [4] Г. С. Хованский, Номографические расчеты в гидравлике, Изд. АН СССР, 1956. [5] W. Margoulis, C. R., 176, № 12 (1923).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ГИДРОМЕХАНИКА

Д. А. ЭФРОС

ВЫТЕСНЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ПРИ МАЛОЙ ВЯЗКОСТИ ОДНОЙ ИЗ ВЫТЕСНЯЕМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 24 I 1958)

При гидродинамических расчетах разработки нефтяных месторождений в некоторых случаях могут быть использованы результаты решения задачи о фильтрации трехкомпонентной системы несжимаемых взаимно нерастворимых жидкостей. Мы рассмотрим здесь течение, возникающее при вытеснении двухкомпонентной смеси жидкостей 1 и 2, первоначально содержавшейся в пористой среде, жидкостью 3. При этом, имея в виду вытеснение газонефтяной смеси при постоянном пластовом давлении, будем считать, что вязкость вытесняемой жидкости 1 много меньше вязкости двух других.

Проникновение жидкости 3 в среду, первоначально занятую смесью, приводит к образованию области трехкомпонентного течения на участке от начального положения вытесняющей жидкости до границы ее наибольшего продвижения.

Скорости фильтрации компонентов могут быть представлены в виде

$$\mathbf{U}_i = f_i \mathbf{U},$$

где $U = U_1 + U_2 + U_3$ и f_i — относительное содержание i-го компонента.

Вследствие несжимаемости жидкостей

$$(\nabla \mathbf{U}) = 0.$$

Уравнения неразрывности многокомпонентной смеси ([3,4]) могут быть записаны в виде

$$(\mathbf{U}\nabla f_i) = -m\frac{\partial \rho_i}{\partial t}, \tag{1}$$

где m — пористость и ρ_i — насыщенность i-м компонентом. Вследствие того, что $\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 1$, число уравнений системы (1) равно двум.

Рассмотрим течение в элементарной трубке тока, форма которой не изменяется во времени ([5]), при начальных условиях вида

$$\rho_3|_{t=0} = \text{const} \leqslant \rho_{3\,\text{остаточн}}, \qquad \rho_2|_{t=0} = \rho_{20}(S).$$

В двухкомпонентной области из (1) получим

$$U(S)\,\Phi_2(\rho_2)\frac{\partial \rho_2}{\partial S} + m\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = 0, \tag{2}$$

где S — длина пути и $\Phi_2(\rho_2) = df_2/d\rho_2$.

Функция $f_2(\rho_2)$ выражается через отношение $F_1(\rho_2)/F_2(\rho_2) = \Psi_{12}(\rho_2)$:

$$f_2 = \frac{1}{1 + \Psi_{12}\mu_{21}^*}, \tag{3}$$

где $\mu_{21}^* = \mu_2/\mu_1$.

Решение уравнения (2) имеет вид

$$\nu[S(\rho_2)] - \nu[S_0(\rho_2)] = \frac{\Phi_2(\rho_2)}{m}\delta(t), \tag{4}$$

где $\nu(S) - \nu(S_0)$ — объем трубки тока на участке от S_0 до S и $\delta(t)$ — объем жидкости, прошедшей через сечения трубки тока ([5]). Из (4) следует, что объемные соотношения оказываются одинаковыми для всех одномерных течений.

Примем, что при $t = 0$ $\rho_{20} = \text{const}$. При этом обе жидкости подвижны, т. е. $\rho_{2\,\text{ост}} < \rho_{20} < \rho_{2\,\text{макс}}$. Кроме того, до начала вытеснения в пористой среде содержится неподвижная жидкость 3 с насыщенностью $\rho_{30} \leqslant \rho_{3\,\text{ост}}$.

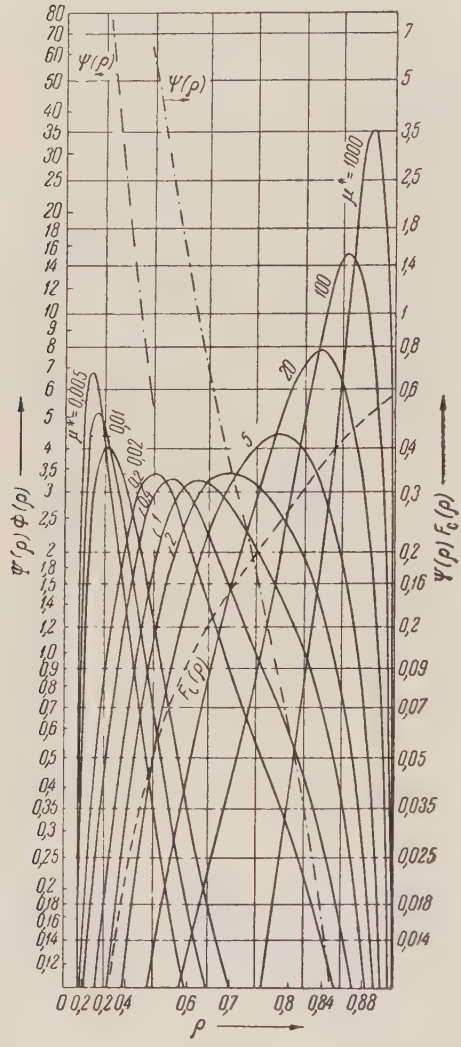


Рис. 1. Фазовая проницаемость для смачивающей фазы F_c; отношение проницаемостей $F_c/F_{нс} = \Psi$; функция распределения Φ в зависимости от насыщенности смачивающей фазой ρ. Несцементированный песок, параметр $\dfrac{\sigma L}{K_0 \partial P/\partial x} = 1{,}3 \cdot 10^6$

Изменение насыщенности на участке двухкомпонентного течения представлено на рис. 2 в области $xm / \int_0^t U\,dt \geqslant \Phi_{\phi 32}$. Насыщенность на фронте определится из уравнения материального баланса

$$(\rho_{2\phi} - \rho_{20})\Phi_2(\rho_{2\phi}) = f_2(\rho_{2\phi}) - f_2(\rho_{20}). \tag{5}$$

В рассматриваемой задаче принимается, что $\mu^*_{21} \gg 1$. Вычисления показывают (рис. 2), что, определяя в этом случае $\rho_{2\phi}$ из (5), получим

$$\rho_{2\phi} \cong \rho_{2\,\text{макс}},$$

т. е. маловязкая жидкость вытесняется так, что ее содержание за фронтом вытеснения близко к минимальному остаточному содержанию.

В этом случае из (5) получим

$$\Phi_2(\rho_{2\phi}) \cong \frac{1 - f_2(\rho_{20})}{\rho_{2\,\text{макс}} - \rho_{20}} = \frac{1 - \dfrac{1}{1 + \Psi_{12}\mu^*_{21}}}{\Delta\rho_2}. \tag{6}$$

Фронт вытеснения между жидкостями 1 и 2 движется со скоростью

$$W_{\phi 21} = \frac{U}{m}\Phi_{2\phi} = \frac{U\left[1 - \dfrac{1}{1 + \Psi_{12}\mu^*_{21}}\right]}{m\Delta\rho_2}. \tag{7}$$

Для вычислений необходимо, строго говоря, иметь зависимости $f_2(\rho_2)$ и $\Phi_2(\rho_2)$, определенные для двухкомпонентного течения при наличии связанного третьего компонента. Результаты работы ([10]) показывают, что эти функции достаточно близки к зависимостям двухкомпонентного течения, представленным на рис. 1. Наличие связанного третьего компонента, как показывают опыты, в ряде случаев приближенно эквивалентно соответствующему увеличению объема твердого скелета. Для учета ρ_{30} в уравнения

(5), (6) и (7) вводится фиктивная насыщенность $\rho_2^* = \frac{\rho_2}{1-\rho_{30}}$ и фиктивная пористость $m^* = m(1-\rho_{30})$.

Рассмотрим теперь область трехкомпонентного течения. Согласно предыдущему за фронтом вытеснения при $xm/\int_0^t U\,dt < \Phi_{\phi 21}$ насыщенность $\rho_1 \cong \rho_{1ост} = \text{const}$ и $\partial\rho_1/\partial S \cong 0$. Из системы (1) получим

$$U(S)\,\Phi_3(\rho_3, \rho_1)\,\frac{\partial\rho_3}{\partial S} + m\,\frac{\partial\rho_3}{\partial t} = 0, \qquad (2')$$

где $\Phi_3(\rho_3, \rho_1) = df_3(\rho_3, \rho_1)/d\rho_3$.

Распределение насыщенности ρ_3 при вторжении вытесняющего компонента 3 в область, где содержится почти неподвижный компонент 1 и подвижный компонент 2, определится из уравнения (2'), имеющего тот же вид, что и (2) в области двухкомпонентного течения. Для вычислений могут быть использованы функции f и Φ двухкомпонентной смеси (рис. 1). Влияние остаточной насыщенности $\rho_{1ост}$ также учитывается путем уменьшения пористости.

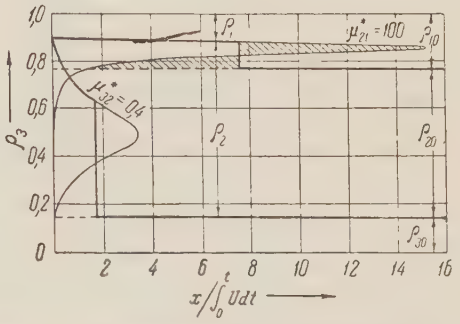


Рис. 2. Распределение насыщенностей по длине вытеснения. Для вычислений использованы данные рис. 1. Компонент 2 считается смачивающим в системе жидкостей 1—2 и компонент 3 — смачивающим в системе 2—3

Распределение $\rho\left(xm/\int_0^t U\,dt\right)$ имеет вид, обычный для двухкомпонентного течения. На границе жидкостей 2 и 3 образуется скачок насыщенности, перемещающийся со скоростью

$$W_{\phi 32} = \frac{U}{m(1-\rho_{1ост})]}\,\Phi_3(\rho_{3\phi}^*). \qquad (8)$$

Мы ограничиваемся здесь рассмотрением течения, в котором значение $\Phi_{\phi 32}$, определенное известными способами из соотношения материального баланса ([1,7,8]). оказывается меньше $\Phi_{\phi 21}$ и, следовательно, $W_{\phi 32} < W_{\phi 21}$.

Распределение насыщенностей по длине вытеснения для всего течения представлено на рис. 2. Из предыдущего следует, что образуются две области $xm/\int_0^t U\,dt < \Phi_{\phi 32}$ и $xm/\int_0^t U\,dt > \Phi_{\phi 32}$, в каждой из которых приближенно или точно реализуется двухкомпонентное движение. Область, в которой двухкомпонентное движение реализуется точно, в свою очередь распадается на область приближенно однокомпонентного течения при $\Phi_{\phi 32} < mx/\int_0^t U\,dt < \Phi_{\phi 21}$ и область невозмущенного двухкомпонентного при $mx/\int_0^t U\,dt > \Phi_{\phi 21}$. В целом рассматриваемое трехкомпонентное течение можно с достаточным приближением представить как два двухкомпонентных, разделенных областью однокомпонентного. Характерной особенностью процесса вытеснения в данном случае является то, что однокомпонентная область возрастает и подвижная часть маловязкого компонента почти полностью извлекается, а затем жидкость 2 вытесняется жидкостью 3.

Течение такого рода осуществлялось в опытах по вытеснению нефти водой в присутствии свободного газа ([9]). В работе ([9]) указывается также, что полученные результаты могут быть объяснены, если предположить, что распре-

деление насыщенности имеет вид, близкий к зависимости $\rho=\rho\left(xm\int_0^t Udt\right)$, вытекающей из теоретического рассмотрения (рис. 2). Отмеченная в работе ([9]) неподвижность жидкости 2 до момента окончания вытеснения жидкости 1, не согласующаяся с результатами теории, не наблюдается в опытах, проведенных на больших моделях в условиях, приближенно подобных натурным, т. е. при малой величине отношения капиллярного давления к полному перепаду и при достижении автомодельности по параметру $\frac{\sigma L}{K_0 \partial P\, \partial x}$. Измерения показывают, что в таких опытах содержание жидкости 2 в общем расходе в первый период в ряде случаев может быть очень малым в соответствии с выражением (3), но все время остается отличным от нуля. На рис. 3 начальный участок зависимости $\bar{V}_2(\bar{V}_{зак})$ дан дополнительно в увеличенном масштабе.

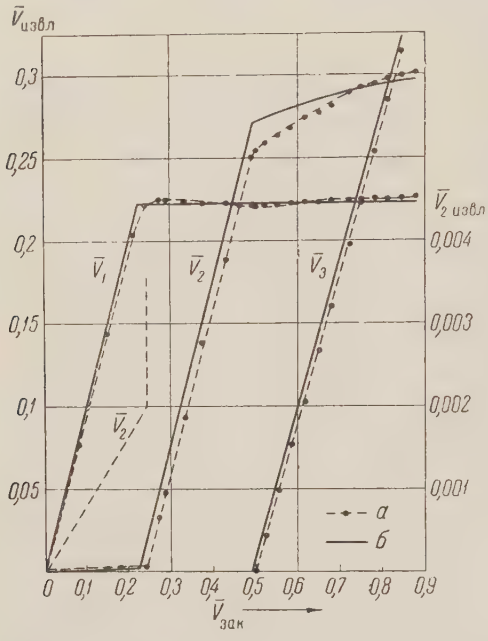


Рис. 3. Вытеснение водой смеси азота и керосина. Относительные извлеченные объемы как функции относительного закачанного объема. $\mu_в = 1{,}0$; $\mu_{кер} = 1{,}8$ сп; $\mu_{газ} = 0{,}0018$ сп; $\rho_{в.погр} = 0{,}163$: $\rho_{кер} = 0{,}435$; $\rho_{г.ост} = 0{,}176$. *а* — опытные данные, *б* — расчет

Установление характера процесса и вида зависимости $\rho\left(xm/\int_0^t Udt\right)$ позволяет, используя известные соотношения теории двухжидкостных течений ([6,2]) и формулы (6), (7), (8), получить выражения для расчета характеристик вытеснения. Удовлетворительное согласие с опытом * (рис. 3) дало использование зависимостей $f(\rho)$ и $\Phi(\rho)$ двухкомпонентного течения, причем влияние третьего связанного компонента приближенно учитывалось посредством уменьшения пористости.

Можно показать, что на удалении от скважин уравнения фильтрации газированной нефти ([11]) при постоянстве пластового давления переходят в уравнения вида (2). Это позволяет применять полученные в настоящей работе результаты для вычисления добычи нефти и газа при заводнении, начинающемся после разработки на режиме растворенного газа. Расчеты показывают, что при этом для маловязких нефтей обычно достигается некоторое увеличение нефтеотдачи.

Всесоюзный нефтегазовый
научно-исследовательский институт

Поступило
15 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Н. Бузинов, И. А. Чарный, Изв. АН СССР, ОТН, № 7 (1957). [2] А. М. Пирвердян, Тр. АзНИИ по добыче нефти, в. 1 (1954). [3] М. Д. Розенберг, Изв. АН СССР ОТН, № 10 (1952). [4] Д. А. Эфрос, Тр. Всесоюзн., н.-ис. нефтегаз. инст., в 10, 312 (1957). [5] Д. А. Эфрос, там же, в. 12, 3 (1958). [6] S. E. Buckley, M. C. Leverett, Trans AIMME, **146**, 107 (1942). [7] H. C. Brinkman, Appl. Sci. Res. Netherlands, A. 1, № 5—6 (1949). [8] L. Kern, Petrol. Technol., № 2 (1952) [9] J. R. Kyte, R. J. Stanclift, S. C. Stephan, L. A. Rapoport, Petrol. Technol., № 9, 215 (1956). [10] M. C. Leverett, W. B. Lewis, Trans. AIMME, **142**, 107, (1941). [11] M. Muskat, Physical Principles of Oil Production, ch. 10, 1949.

* Опыты проведены С. А. Кундиным.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. Д. ФАДДЕЕВ

О СВЯЗИ *S*-МАТРИЦЫ И ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ОДНОМЕРНОГО ОПЕРАТОРА ШРЕДИНГЕРА

(Представлено академиком [*В. И. Смирновым 32 III 1958)*

Мы будем рассматривать одномерное уравнение Шредингера

$$Ly = -\frac{d^2}{dx^2}y + q(x)y = k^2 y \tag{1}$$

на всей оси $-\infty < x < \infty$ и требовать, чтобы выполнялось условие

$$\int_{-\infty}^{\infty} (1 + |x|)\,|q(x)|\,dx < \infty. \tag{2}$$

1. Обозначим $f_1(x, k)$ решение, для которого $\lim\limits_{x\to\infty} e^{-ikx} f_1(x, k) = 1$, а $f_2(x, k)$ — решение, для которого $\lim\limits_{x\to-\infty} e^{ikx} f_2(x, k) = 1$. При выполнении условия (2) эти решения существуют при всех k из верхней полуплоскости $\operatorname{Im} k \geqslant 0$. Б. Я. Левин (1) доказал, что имеет место представление

$$f_1(x, k) = e^{ikx} + \int_x^{\infty} A_1(x, y)\, e^{iky}\, dy, \tag{3}$$

причем

$$\int_a^{\infty} dx \int_x^{\infty} dy\, |A_1(x, y)|^2 \leqslant C_a, \quad a > -\infty. \tag{4}$$

Аналогичным образом можно показать, что

$$f_2(x, k) = e^{-ikx} + \int_{-\infty}^{x} A_2(x, y)\, e^{-iky}\, dy; \tag{5}$$

$$\int_{-\infty}^{b} dx \int_{-\infty}^{x} dy\, |A_2(x, y)|^2 \leqslant C_b, \quad b < \infty. \tag{6}$$

При вещественных $k \neq 0$ решения $f_1(x, k)$ и $f_1(x, -k) = \overline{f_1(x, k)}$ или $f_2(x, k)$ и $f_2(x, -k) = \overline{f_2(x, k)}$ образуют полную систему, так что каждое решение можно представить как их линейную комбинацию. В частности:

$$\begin{aligned} f_1(x, k) &= c_{11}(k) f_1(x, k) + c_{12}(k) f_1(x, -k); \\ f_1(x, k) &= c_{22}(k) f_2(x, k) + c_{12}(k) f_2(x, -k). \end{aligned} \tag{7}$$

Лемма 1. *Коэффициенты $c_{ij}(k)$ являются непрерывными функциями k на всей оси $-\infty < k < \infty$ за исключением $k = 0$, причем $kc_{ij}(k)$ непрерывны вплоть до $k = 0$. Имеют место соотношения*

$$\begin{aligned} &c_{ij}(k) = \overline{c_{ij}(-k)}, \quad i, j = 1, 2; \qquad c_{12}(k) = c_{21}(k); \\ &c_{11}(k) = -c_{22}(-k); \quad |c_{12}|^2 = 1 + |c_{11}|^2 = 1 + |c_{22}|^2. \end{aligned} \tag{8}$$

При больших $|k|$

$$c_{ii}(k) = O\left(\frac{1}{|k|}\right), \quad i = 1, 2; \qquad c_{12}(k) = 1 + O\left(\frac{1}{|k|}\right). \tag{9}$$

Из (8) следует, что $c_{12}(k) \neq 0$. Обозначим

$$s_{21}(k) = s_{12}(k) = \frac{1}{c_{12}(k)}, \qquad s_{ii}(k) = \frac{c_{ii}(k)}{c_{12}(a)}, \quad i = 1, 2. \tag{10}$$

Тогда из (7) имеем:

$$\begin{aligned} s_{12}(k) f_2(x, k) &= s_{11}(k) f_1(x, k) + f_1(x, -k); \\ s_{12}(k) f_1(x, k) &= s_{22}(k) f_2(x, k) + f_2(x, -k). \end{aligned} \tag{11}$$

Мы видим, что решение $s_{12}(k) f_1(x, k)$, которое при $x \to \infty$ ведет себя как $s_{12}(k) e^{ikx}$, при $x \to -\infty$ ведет себя как $s_{22}(k) e^{-ikx} + e^{ikx}$; именно такого типа решения рассматриваются в квантовой теории рассеяния на одномерном потенциальном барьере ([2]). Функции $s_{11}(k)$ и $s_{22}(k)$ можно назвать амплитудами коэффициента отражения направо и налево, а функцию $s_{12}(k)$ — амплитудой коэффициента прохождения. Условия (8) эквивалентны утверждению, что симметричная матрица $S(k)$ с элементами $s_{ij}(k)$ унитарна, причем $S(-k) = S^*(k) = S^{-1}(k)$. Матрица $S(k)$ носит название оператора рассеяния или S-матрицы для оператора L. Условие унитарности эквивалентно выполнению следующих соотношений:

$$|s_{12}|^2 = 1 - |s_{11}|^2 = 1 - |s_{22}|^2; \quad s_{12}(-k) s_{11}(k) + s_{12}(k) s_{22}(-k) = 0. \tag{12}$$

Лемма 2. *При всех вещественных k, кроме, может быть, $k = 0$,*

$$|s_{ii}(k)| < 1, \quad i = 1, 2. \tag{13}$$

Если $|s_{ii}(0)| = 1$, то

$$s_{11}(0) = s_{22}(0) = -1. \tag{14}$$

Функция $s_{12}(k)$ является предельным значением функции, которая аналитична в верхней полуплоскости $\operatorname{Im} k \geqslant 0$ за исключением, может быть, конечного числа точек на мнимой оси $k = i\tau_l$, $l = 1, \ldots, n$, где она имеет простые полюса. При больших $|k|$

$$s_{ii}(k) = O\left(\frac{1}{|k|}\right), \ i = 1, 2, \ \operatorname{Im} k = 0; \quad s_{12}(k) = 1 + O\left(\frac{1}{|k|}\right), \ \operatorname{Im} k \geqslant 0. \tag{15}$$

Точки k_l соответствуют тем значениям k, при которых решения $f_1(x, k)$ и $f_2(x, k)$ линейно зависимы

$$f_1(x, i\tau_l) = \alpha_l f_2(x, i\tau_l), \quad l = 1, \ldots, n. \tag{16}$$

При этом

$$\operatorname{Res} s_{12}(k)|_{k=i\tau_l} = i\gamma_l = i\left[\int_{-\infty}^{\infty} f_1(x, i\tau_l) f_2(x, i\tau_l)\, dx\right]^{-1}. \tag{17}$$

Величины $\lambda_l = -\tau_l^2$ являются собственными значениями оператора L. Введем в рассмотрение преобразования Фурье функций $s_{ij}(k)$:

$$\begin{gathered} F_1(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} s_{11}(k) e^{ikt}\, dk; \quad F_2(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} s_{22}(k) e^{-ikt}\, dk; \\ \Gamma(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} (s_{12}(k) - 1) e^{-ikt}\, dk; \end{gathered} \tag{18}$$

$F_1(t)$, $F_2(t)$ и $\Gamma(t)$ — квадратично интегрируемые функции t на всей оси, причем

$$\Gamma(t) = \sum_{l=1}^{n} \gamma_l e^{\tau_l t}, \qquad t < 0. \tag{19}$$

На основании теоремы о свертке соотношения (11) эквивалентны следующим соотношениям:

$$\int_{-\infty}^{\infty} A_2(x,t)\,\Gamma(t-y)\,dt + A_2(x,y) + \Gamma(x-y) = \int_{-\infty}^{\infty} A_1(x,t)\,F_1(t+y)\,dt + A_1(x,y) + F_1(x+y);$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} A_1(x,t)\,\Gamma(y-t)\,dt + A_1(x,y) + \Gamma(y-x) = \int_{-\infty}^{\infty} A_2(x,t)\,F_2(t+y)\,dt + A_2(x,y) + F_2(x+y). \tag{20}$$

Отсюда с помощью (18), (16) и (17) мы можем получить следующие уравнения, связывающие функции $A_1(x,y)$, $A_2(x,y)$ и $F_1(t)$, $F_2(t)$:

$$A_1(x,y) + \Omega_1(x+y) + \int_x^{\infty} A_1(x,t)\,\Omega_1(t+y)\,dt = 0, \quad x<y; \tag{21}$$

$$A_2(x,y) + \Omega_2(x+y) + \int_{-\infty}^{x} A_2(x,t)\,\Omega_2(t+y)\,dt = 0, \quad x>y. \tag{22}$$

Здесь

$$\Omega_1(t) = F_1(t) + \sum_{l=1}^{n} m_{l_1} e^{-\tau_l t}; \quad \Omega_2(t) = F_2(t) + \sum_{l=1}^{n} m_{l_2} e^{\tau_l t}, \tag{23}$$

причем

$$m_{l_1} = \Big(\int_{-\infty}^{\infty} [f_1(x,\ i\tau_l)]^2\,dx\Big)^{-1}; \quad m_{l_2} = \Big(\int_{-\infty}^{\infty} [f_2(x, i\tau_l)]^2\,dx\Big)^{-1}. \tag{24}$$

Из соотношений (16) и (17) следует, что

$$m_{l_1} m_{l_2} = \gamma_l^2, \quad l = 1, \ldots, n. \tag{25}$$

Уравнения типа (21) использовались для решения обратной задачи для радиального уравнения В. А. Марченко ([3]) и подробно изучались в работах З. С. Аграновича и В. А. Марченко ([4]). На основании их исследования мы можем утверждать, что функции $F_1(t)$ и $F_2(t)$ один раз дифференцируемы и

$$\int_a^{\infty} (1+|t|)|F_1'(t)|\,dt < C_a, \quad a > -\infty;$$

$$\int_{-\infty}^{b} (1+|t|)|F_2'(t)|\,dt < C_b, \quad b < \infty. \tag{26}$$

2. Полученные связи позволяют решать задачу о восстановлении потенциала по S-матрице. Этой задачей занимались Кэй и Мозес ([5]), которые получили уравнение типа (22) и в предположении разрешимости этого уравнения исследовали, какие свойства $s_{22}(k)$ гарантируют, что соответствующий потенциал будет тождественным нулем левее некоторой точки. Наше исследование ставит другую цель, а именно, выяснить, какими свойствами должны обладать элементы S-матрицы для того, чтобы соответствующий потенциал удовлетворял только условию (2). Обратной задачей для уравнения (1) в другой постановке занимался А. Ш. Блох ([6]).

Пусть задана функция $s_{11}(k)$, удовлетворяющая условиям (13) и (15), и $2n$ произвольных положительных параметров τ_{l_1} и m_{l_1}, причем среди τ_{l_1} нет равных. Если построить по этим данным функцию $\Omega_1(t)$ по формуле (23), то уравнение (21) при всех x, $-\infty < x < \infty$, однозначно разрешимо. Аналогичное утверждение имеет место относительно уравнения (22), если исходить из функции $s_{22}(k)$, удовлетворяющей условиям (13) и (15), и произвольных положительных τ_{l_2} и m_{l_2}, причем опять среди τ_{l_2} нет равных. Результаты З. С. Аграновича и В. А. Марченко позволяют утверждать, что полученные решения $A_1(x, y)$ и $A_2(x, y)$ удовлетворяют соответственно условиям (4) и (6) и что построенные по формулам (3) и (5) функции $f_1(x, k)$ и $f_2(x, k)$ являются решениями дифференциальных уравнений с потенциалами $q_1(x)$ и $q_2(x)$, причем

$$\int_a^\infty (1 + |x|)\,|q_1(x)|\,dx < C_a, \quad a > -\infty;$$
$$\int_{-\infty}^b (1 + |x|)\,|q_2(x)|\,dx < C_b, \quad b < \infty. \tag{27}$$

Решение обратной задачи завершается на основании следующей леммы:

Лемма 3. *Пусть функции $s_{ij}(k)$ обладают свойствами, перечисленными в лемме 2, и связаны соотношениями* (12). *Пусть, далее,* $\tau_{l_1} = \tau_{l_2} = \tau_l$, $l = 1, \ldots, n$, *причем* $k_l = i\tau_l$ *совпадают с точками, где* $s_{12}(k)$ *имеет особенности, а для* m_{l_1} *и* m_{l_2} *выполняются соотношения* (25). *Тогда для функций* $f_1(x, k)$ *и* $f_2(x, k)$ *выполняются соотношения* (11).

Наш результат можно сформулировать в виде следующей теоремы:

Теорема. *Для того чтобы симметричная унитарная матрица $S(k)$ являлась S-матрицей оператора типа L, необходимо и достаточно, чтобы ее элементы обладали свойствами, указанными в лемме 2, и удовлетворяли условию* (26). *При этом потенциал определяется однозначно, если, кроме S-матрицы, задано n произвольных положительных чисел, где n — число дискретных собственных значений.*

3. Следует отметить, что требования леммы 2 и условие унитарности позволяют восстановить S-матрицу по одному из элементов $s_{11}(k)$ или $s_{22}(k)$, если задать число особенностей $s_{12}(k)$ в верхней полуплоскости. Так, пусть задано $s_{11}(k)$, обладающее свойствами (13) и (15). Тогда

$$s_{12}(k) = \exp\left[\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln(1 - |s_{11}(k')^2)}{k' - k}\,dk'\right]\prod_{l=1}^{n}\frac{k + i\tau_l}{k - i\tau_l}, \quad \operatorname{Im} k > 0;$$
$$s_{12}(k) = \lim_{\varepsilon \to 0} s_{12}(k + i\varepsilon) \qquad \operatorname{Im} k = 0, \tag{28}$$

обладает свойствами, указанными в лемме 2, и, если мы положим

$$s_{22}(k) = -s_{11}(-k)\,s_{12}(k)\,(s_{12}(-k))^{-1}, \tag{29}$$

то мы получим допустимую S-матрицу, если преобразования Фурье $s_{22}(k)$ и $s_{11}(k)$ удовлетворяют условию (26). В этом смысле можно говорить, что потенциал восстанавливается по амплитуде отражения в одну сторону.

Стоит отметить, что если от $s_{11}(k)$ не требовать никаких свойств, кроме квадратичной интегрируемости и убывания при больших $|k|$, то соответствующие уравнения разрешимы, и полученный потенциал явится обобщенной функцией типа производной от квадратично интегрируемой. В частности, можно получить потенциал, имеющий δ-образную особенность.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
12 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Я. Левин, ДАН, 106, № 2, 187 (1956). [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, 1948. [3] В. А. Марченко, ДАН, 104, № 5, 696 (1955). [4] З. С. Аграновичь, В. А. Марченко, ДАН, 113, № 5, 951 (1957). [5] I. Kay, H. E. Moses, Nuovo Cim., 3, №2, 277 (1956). [6] А. Ш. Блох, ДАН, 92, № 3, 209 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ФИЗИКА

Л. В. АЛЬТШУЛЕР, А. А. БАКАНОВА и Р. Ф. ТРУНИН

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СЖАТИИ ВОДЫ СИЛЬНЫМИ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

(Представлено академиком Ю. Б. Харитоном 17 I 1958)

Фазовые превращения воды под действием высоких давлений в различные кристаллические модификации льда были обнаружены Бриджменом [1] при исследовании изотермической сжимаемости воды. С повышением температуры критические давления первого фазового перехода возрастали с 9800 атм. при $t = 20°$ до 36 500 атм. при $t = 175°$. Несомненный интерес представляет изучение фазовых переходов в условиях динамического сжатия воды сильными ударными волнами.

Впервые состояния ударно сжатой воды были зафиксированы методами импульсной рентгенографии в исследованиях Шалля [2] при давлении в 190 000 атм. В 1957 г. Уолш и Райс [3], регистрируя параметры ударных волн, расширили диапазон обследованных давлений до 420 000 атм. По данным этих авторов, ударная адиабата воды не имеет изломов, свидетельствующих об изменении ее фазового состояния. В этой же работе была сделана попытка обнаружить фазовые превращения по изменению прозрачности воды за фронтом ударных волн, амплитуда которых не превышала 100 000 атм. Опыты дали отрицательные результаты.

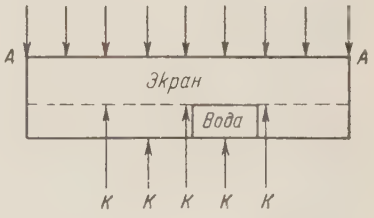


Рис. 1. Схема опыта. *AA* — поверхность удара, *K* — электроконтактные датчики

В настоящем сообщении изложены данные по ударному сжатию воды в интервале давлений от 20 000 до 800 000 атм.

Применявшиеся методы исследования, разработанные под руководством одного из авторов около 10 лет тому назад, основаны на измерении кинематических параметров ударной волны — скорости ее распространения D и массовой скорости вещества за фронтом волны U.

Законами сохранения массы и количества движения эти параметры связаны с плотностью ударного сжатия

$$\rho = \rho_0 \frac{D}{D - U} \qquad (1)$$

и давлением

$$P = \rho_0 DU, \qquad (2)$$

где ρ_0 — плотность вещества до сжатия.

Методика исследования может быть сильно упрощена, если ударная волна подводится к слою исследуемого вещества (см. рис. 1) через экраны из материала с известной адиабатой Гюгонио ударного сжатия [4]. Экспериментально измеряемыми величинами являются скорости ударных волн в экране и в воде, зафиксированные на равном расстоянии от поверхности удара.

На диаграмме давление — скорость (рис. 2) возможным состояниям ударного сжатия экрана и воды при зарегистрированных скоростях ударных волн отвечают на основании (2) две «волновые прямые» OB и OA (рис. 2):

$$P_{H_2O} = \rho_{0H_2O} D_{H_2O} U \text{ и } P_э = \rho_{0э} D\, U.$$

Состояние 1 (рис. 2) ударного сжатия экрана определяется пересечением волновой прямой экрана с его адиабатой Гюгонио. Состояние *2* ударного сжатия воды, в свою очередь, лежит на пересечении изэнтропы расширения материала экрана *1 — 2* с волновой прямой воды. Кривая *1—2* с большой точностью аппроксимируется зеркальным отображением ударной адиабаты экрана относительно вертикали, проходящей через точку *1*.

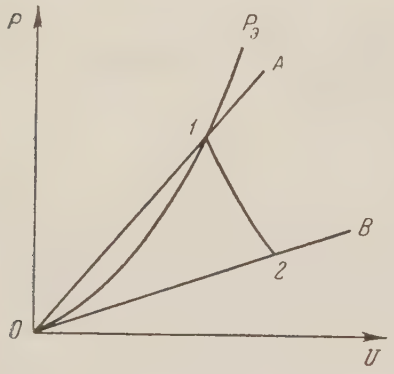


Рис. 2. Диаграмма давление — скорость. OA — волновая прямая материала экрана, $P_э$ — ударная адиабата экрана, *1—2* — изэнтропа расширения экрана из состояния *1*, OB — волновая прямая воды, *2* — состояние ударного сжатия в воде

В большинстве опытов экран был выполнен из алюминия, ударная адиабата которого в координатах давление — скорость задана соотношением

$$P = \rho_{0\,Al}(5{,}25 + 1{,}39U)\,U \cdot 10^4 \text{ атм} \quad (3)$$

(U дано в км/сек.)

Волновые скорости определялись регистрацией на ждущем катодном осциллографе моментов замыкания электроконтактных датчиков K (см. рис. 1).

Как показывает график (рис. 3), динамическая адиабата воды распадается на два отрезка, фиксирующих своими концами область фазового перехода. Этот переход остался незамеченным в работе ([3]) из-за недостаточного числа экспериментальных определений.

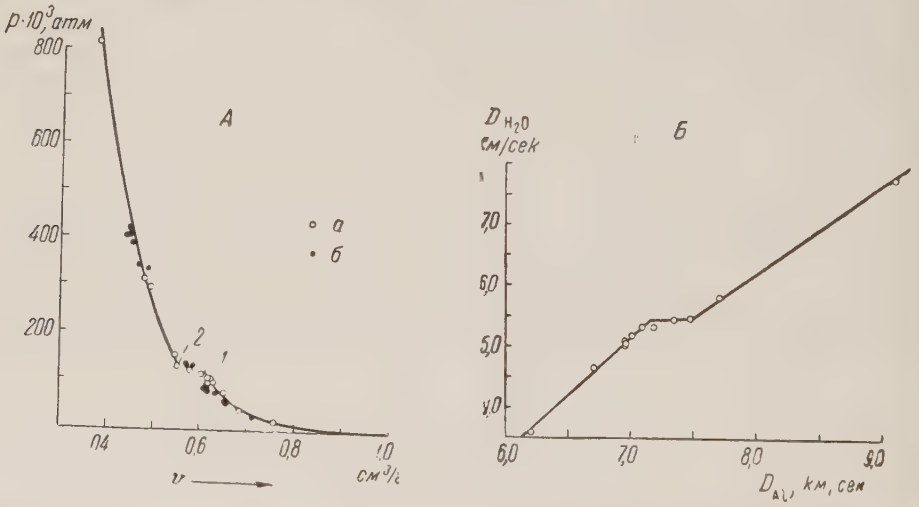


Рис. 3. *А* — Адиабата ударного сжатия воды. *а* — данные авторов, *б* — данные работы ([3]); *1* — начало фазового перехода; *2* — конец фазового перехода. *Б* — зависимость скорости ударной волны в воде от скорости волны в алюминиевом экране

Согласно Банкрофту с соавторами ([5]), связанный с фазовым превращением излом кривой сжатия вызывает у ударных волн, амплитуда которых превышает критическое давление, распад ударного фронта на две поверхности

разрыва. Впереди движется волна со скоростью $D_1 = v_0 \sqrt{\frac{P_1}{v_0 - v_1}}$ (см. $P - V$-диаграмму, рис. 3 *А*). Скорость второй поверхности разрыва относительно неподвижного вещества

$$D = U_1 + v_1 \sqrt{\frac{P - P_1}{v_1 - v}}.$$

Восстановление единой поверхности разрыва происходит при $D = D_1$ в состоянии $P_2 v_2$, для которого

$$\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} = \frac{P_1}{v_0 - v_1}.$$

В интервале $P_1 < P < P_2$ экспериментально регистрируемая скорость первой поверхности разрыва не зависит от интенсивности подводимого импульса. Эта интенсивность может быть охарактеризована значением волновой скорости в алюминиевом экране. На рис. 3 *Б* она сопоставлена со скоростью ударной волны в воде.

Диаграмма $D_{H_2O} - D_{Al}$ образована двумя смещенными друг относительно друга наклонными прямыми, соединенными, в соответствии с теорией вопроса, горизонтальным отрезком $D_{H_2O} = 5{,}44$ км/сек. Началу фазового превращения отвечает давление ударного сжатия $P_1 = 115\,000$ атм.

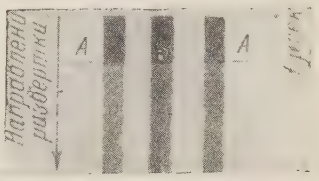


Рис. 4. Уменьшение прозрачности воды при давлении ударного сжатия в 135 000 атм. *АА* — переход ударной волны из экрана в воду

Существование фазового перехода подтверждается также уменьшением прозрачности воды при прохождении ударных волн с амплитудой давления $P > P_1$.

Для регистрации прозрачности пучок света, так же как и в ([3]), проходя через слой воды, отражался поверхностью экрана в объектив скоростного фотохронографа. Последний с помощью вращающегося зеркала развертывал вдоль пленки диафрагмированное узкой щелью изображение экрана.

При переходе сильной ударной волны из экрана в воду интенсивность изображения скачкообразно уменьшалась (рис. 4). Для ударных волн с амплитудой давления $P < P_1$ изменения прозрачности не наблюдалось.

Поступило
26 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts and Sci., 74, № 12, 399 (1942). [2] R. Schall, Zs. angew. Phys., 2, 6, 252 (1950). [3] J. M. Walsh, M. H. Rice, J. Chem. Phys., 26, № 4, 816 (1957). [4] Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников, М. И. Бражник, ЖЭТФ, 34, № 4 (1958). [5] D. Bancroft, E. Peterson, S. Minshall, J. Appl. Phys., 27, № 3, 291 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ФИЗИКА

П. П. ШОРЫГИН и Т. М. ИВАНОВА

ОБ ОДНОВРЕМЕННОМ НАБЛЮДЕНИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 14 III 1958)

Параметры линий в спектрах комбинационного рассеяния (раман-спектрах) тесно связаны с характером уровней электронного возбуждения. По мере приближения частоты возбуждающего света к полосе поглощения интенсивность линий комбинационного рассеяния быстро возрастает. В условиях, когда частота падающего света попадает в область полосы поглощения растворенного вещества, во многих случаях комбинационное рассеяние не наблюдается, но имеется широкая полоса флуоресценции. Ее наличие свидетельствует о значительном времени жизни возбужденного состояния.

В других случаях, при отсутствии флуоресценции, удается наблюдать некоторые из линий комбинационного рассеяния. Так, у растворов *n*-нитроанилина можно наблюдать линию нитрогруппы и несколько других линий. Полоса поглощения *n*-нитроанилина имеет значительную полуширину (около 5000 $см^{-1}$) и не обнаруживает тонкой структуры ни у растворов при низких температурах, ни в парах. По-видимому, среднее время жизни возбужденного состояния (τ) здесь весьма мало ($<10^{-11}$сек).

Возникает вопрос, можно ли разграничить флуоресценцию и комбинационное рассеяние в области полосы поглощения. Если рассматривать рассеяние как результат двух последовательных актов (поглощение и эмиссия), то нельзя себе представить, что эти акты разделены значительным промежутком времени. Если бы это было так, то в полярной жидкости с сильным междумолекулярным взаимодействием (которое приводит к смещению полосы поглощения на несколько тысяч $см^{-1}$) рассеивающие свет молекулы успевали бы за время пребывания в возбужденном состоянии изменить свое расположение относительно соседних молекул растворителя и тем самым изменить условия возмущения уровней электронного возбуждения. В таком случае можно было бы ожидать расширения линии испускания вплоть до нескольких сот обр. сантиметров, что практически привело бы к ненаблюдаемости соответствующего перехода (к исчезновению раман-линии).

Даже если допустить, что τ очень мало и составляет около 10^{-13}—10^{-14} сек., все же нельзя отрицать возможности некоторого изменения ориентации возбужденных молекул, достаточного для того, чтобы расширить линию испускания на несколько $см^{-1}$. В действительности заметного расширения не наблюдается.

Рассмотрение рассеяния как двух последовательных актов приводит к совершенно другим правилам отбора, согласно которым при излучении вероятности переходов на более высокие колебательные подуровни основного электронного состояния могут оказаться бо́льшими, чем вероятности переходов на нижележащие подуровни. Между тем на опыте в резонансных спектрах комбинационного рассеяния до настоящего времени не удавалось наблюдать обертонов. Эти спектры должны отличаться от резонансной флуоресценции правилами отбора, ненаблюдаемостью в послесвечении и гораздо меньшей чувствительностью к влиянию среды.

Для дальнейшего изучения соотношений между рассеянием света и флуоресценцией имеет значение изучение большего круга соединений с различными типами уровней электронного возбуждения.

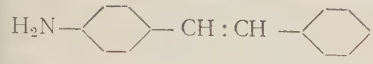
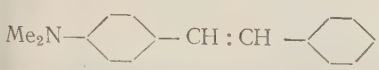
В этой работе исследованы спектры 4-нитро-4′-амино-стильбена,  и 4-нитро-4′-диметиламино-стильбена,  Чистые препараты этих соединений были получены М. А. Гейдерих. Судя по температуре плавления и спект-

Таблица 1

4-нитро-4′-амино-стильбен

Растворитель	$\nu_{погл}$, $см^{-1}$	$\nu_{фл}$, $см^{-1}$	Квант. выход	τ, сек.	ε_{4358}	ω_{NO_2}, $см^{-1}$
Циклогексан	26100	—	—	—	—	—
Бензол	25600	18000	0,6	—	17000	—
Хлорбензол	24400	16400	0,5	—	22000	1340
Этанол	24500	—	$<0,05$	—	20000	1339
Пиридин	23500	—	$<0,05$	—	22000	1338
Диоксан	24700	16800	0,5	—	18000	—

рам поглощения, оба вещества имели форму транс- (см. данные о спектрах поглощения ([1])).

Нитроаминостильбен имеет очень интенсивную полосу поглощения в области 4000—4500 Å (молярный коэффициент поглощения в максимуме около 25000, сила осциллятора $\sim 0{,}4$) и при облучении светом с частотами в области этой полосы дает сильную флуоресценцию. Нитродиметиламиностильбен имеет сходные спектры. Влияние растворителей на спектры поглощения и флуоресценции этих соединений было ранее изучено Липпертом ([2]).

В табл. 1 приведены следующие данные для 4-нитро-4′-аминостильбена: 1) положение максимума полосы поглощения, $\nu_{погл}$ в $см^{-1}$; 2) положение максимума полосы флуоресценции, $\nu_{фл}$; 3) квантовый выход флуоресценции, определенный при возбуждении спектра линией ртути 4358 Å (22938 $см^{-1}$); 4) среднее время жизни возбужденного состояния, τ, определенное при тех же условиях возбуждения; 5) молярный (десятичный) коэффициент поглощения в области 4358 Å, ε_{4358}; 6) частота валентного симметричного колебания нитрогруппы в спектре комбинационного рассеяния (ω_{NO_2}).

В табл. 2 приведены аналогичные данные для 4-нитро-4′-диметиламиностильбена. Здесь I_{NO_2} — молярный коэффициент интегральной интенсивности линии нитрогруппы в комбинационном рассеянии при возбуждении спектра линией ртути 4358 Å (по грубо-ориентировочной оценке, в шкале, в которой за единицу принята одна сотая интенсивности линии 313 $см^{-1}$ CCl_4).

Данные табл. 1 и 2 показывают, что растворители сильно влияют на положение полос поглощения и почти не влияют на колебательные частоты (следует заметить, что частоты электронных переходов почти всегда оказываются гораздо более чувствительными к влиянию междумолекулярного взаимодействия, чем частоты колебательных переходов).

Варьируя растворители, мы тем самым варьировали величину разности между частотой электронного перехода, $\nu_{погл}$, и частотой падающего света ν, а также величину τ.

На рис. 1 приведена кривая поглощения $\varepsilon = f(\nu)$ 4-нитро-4′-диметиламино-стильбена, растворенного в пиридине. Стрелками отмечено положение фиолетовой, синей и зеленой линий ртути, использовавшихся для возбуж-

Таблица 2

4-нитро-4′-диметиламино-стильбен

Растворители	$\nu_{погл.}$ $см^{-1}$	$\nu_{фл.}$ $см^{-1}$	Квант. выход	τ, сек.	ε_{4358}	ω_{NO_2}	I_{NO_2}
Циклогексон	24000	19800	0,3	$1{,}5\cdot10^{-9}$	21000	—	—
Бензол	23200	16900	0,7	$3{,}3\cdot10^{-9}$	27000	1340	5000000
Хлорбензол	22500	15200	0,3	$2{,}2\cdot10^{-9}$	29000	1337	—
Этанол	23400	13500	$<0{,}05$	—	27000	1339	4000000
Пиридин	22300	—	$<0{,}05$	—	27000	1335	—
Диоксан	23400	16200	0,4	—	28000	1340	—
Ацетон	23200	14100	$<0{,}05$	—	29000	1338	6000000

дения спектра комбинационного рассеяния, пунктирными стрелками — положение линии нитрогруппы для всех трех случаев (различия в их длине качественно соответствуют различиям в интенсивности). Здесь удалось наблюдать комбинационное рассеяние в условиях, когда падающая частота на 2000 $см^{-1}$ превосходила частоту максимума полосы поглощения.

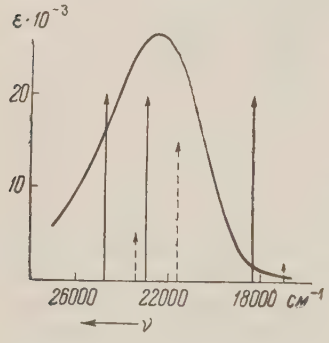


Рис. 1

Изыскание возможностей получения спектров комбинационного рассеяния в коротковолновой области полос поглощения создает предпосылки для изучения частотной зависимости интенсивности раман-линий во всей области поглощения.

На рис. 2 представлена кривая поглощения 4-нитро-4′-диметиламиностильбена в бензольном растворе (пунктир). Сплошная кривая изображает качественно распределение энергии в спектре излучения при концентрации вещества порядка 0,001% в интервале частот 16000—22000 $см^{-1}$. Положение возбуждающей спектр синей линии ртути (22938 $см^{-1}$) отмечено вертикальной стрелкой. Крестиками отмечены две линии комбинационного рассеяния бензола (1176 и ~1600 $см^{-1}$). Цифра 1340 указывает колебательную частоту линии комбинационного рассеяния растворенного вещества; вторая линия его накладывается на бензольную линию ~1600 $см^{-1}$. В длинноволновой части спектра кривая образует широкую интенсивную полосу с максимумом в области 16900 $см^{-1}$; это — полоса флуоресценции.

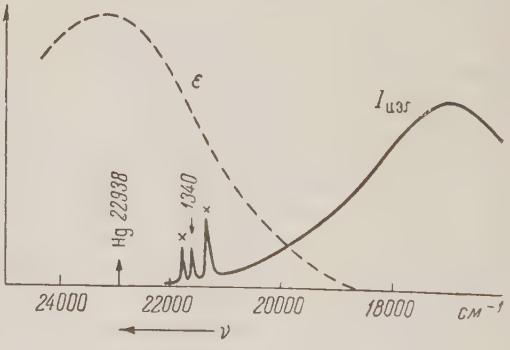


Рис. 2

В метанольном растворе при концентрации 0,002% легко наблюдаются две раман-линии вещества, которые по интенсивности превосходят все линии растворителя; при этом полоса флуоресценции очень слаба (едва заметна).

Наиболее важным обстоятельством является одновременное наблюдение комбинационного рассеяния и флуоресценции. В связи с этим представляет особый интерес вопрос о том, является ли ответственным за оба явле-

ния один и тот же электронный уровень возбуждения или разные уровни или различные зоны одного и того же уровня.

Нужно еще иметь в виду, что при длительном освещении растворов нитроаминостильбенов возможно не только фотохимическое разложение вещества ([3]) (которое сопровождается обесцвечиванием), но и изомеризация транс-формы в цис-форму. Полоса поглощения цис-формы ([1]) в три раза слабее полосы транс-формы. A priori нельзя было бы исключить возможности того, что полоса флуоресценции вызвана транс-формой, а линии комбинационного рассеяния принадлежат цис-форме, которая образуется при освещении. Против этого говорит возможность наблюдения этих линий при малых экспозициях, которые не вызывают уменьшения коэффициента поглощения.

Определение квантового выхода флуоресценции при возбуждении разными частотами показывает, что наблюдаемый контур полосы поглощения в области 4000—5000Å соответствует электронному переходу, ответственному за флуоресценцию. Точные измерения частотной зависимости интенсивности линии комбинационного рассеяния было трудно произвести в связи с плохой видимостью линий в фиолетовой области, однако приблизительные оценки (а также большие коэффициенты интенсивности) говорят за то, что тот же электронный переход ответственен и за появление линий комбинационного рассеяния.

Поэтому следует предположить, что в исследованном в этой работе случае с долгоживущим электронным уровнем связаны сравнительно медленно протекающее явление флуоресценции (включающее послесвечение) и независимо от него быстропротекающий процесс рассеяния (вынужденное излучение).

Частота нитрогруппы исследованных производных нитростильбена ниже, чем у незамещенного нитростильбена (1343 $см^{-1}$ в бензольном растворе) на 3—5 $см^{-1}$. Это снижение следует отнести за счет влияния аминогруппы, которое передается через цепь сопряженных π-связей. У *n*-амино-производных нитробензола влияние аминогруппы выражено гораздо сильнее (снижение ω_{NO_2} на 12 $см^{-1}$), а у нитроамина $H_2N \cdot NO_2$, снижение частоты нитрогруппы достигает 60 $см^{-1}$. По этим данным можно заключить, что с удлинением цепи сопряженных π-связей, расположенных между двумя группами атомов, взаимное влияние этих групп ослабляется.

В связи с этим нужно обратить внимание на то, что чувствительность частоты нитрогруппы к влиянию междумолекулярного взаимодействия у нитроаминостильбена также значительно ниже, чем у *n*-нитроанилина, хотя дипольный момент нитроаминостильбена существенно выше. (Аналогичное можно сказать про частоту максимума полосы поглощения.) Вероятно, это в значительной степени обусловлено меньшим значением производных дипольного момента по соответствующей ядерной координате и находится в связи с ослаблением влияния аминогруппы на нитрогруппу.

Авторы пользуются случаем поблагодарить И. В. Обреимова за ценные советы.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Calvin, H. Alter, J. Chem. Phys., 19, 765, (1951). [2] E. Lippert, F. Moll, Zs. Elektrochem., 58, 718 (1954). [3] G. Lewis, T. Magel, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., 62, 2973 (1940).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ОКЕАНОЛОГИЯ

Г. М. БЕЛЯЕВ, Н. Г. ВИНОГРАДОВА и З. А. ФИЛАТОВА

ТРАЛЕНИЕ НА ГЛУБИНЕ ДЕСЯТИ С ПОЛОВИНОЙ КИЛОМЕТРОВ ВО ВПАДИНЕ ТОНГА

(Представлено академиком А. А. Григорьевым 27 III 1958)

В конце 1957 г. — начале 1958 г. экспедиционным судном Института океанологии АН СССР «Витязь» было проведено обследование донной фауны ряда глубоководных океанических впадин в южной половине Тихого океана. В частности, удалось провести успешное траление на дне желоба в наиболее глубоководной части впадины Тонга на глубине 10687 — 10415 м, в результате которого были получены разнообразные животные.

Почти 60 лет назад, в 1899 г., также во впадине Тонга экспедиции на американском судне «Альбатрос» удалось провести наиболее глубинное в то время траление на глубине 7632 м. Однако в улове трала оказались лишь фрагменты скелета кремневой губки, которые могли быть снесены во впадину с меньших глубин ([5]). Вплоть до 1948 г. ни одной из многочисленных глубоководных экспедиций не удавалось провести сборы фауны с глубины 7 км или более. Лишь за последнее десятилетие исследования глубоководных океанических впадин продвинулись далеко вперед и в ряде впадин были проведены успешные сборы донных животных с максимальных глубин, вплоть до глубины несколько более 10 км. До последнего времени наиболее глубоководными были сборы донной фауны, проведенные в 1951 г. датской экспедицией на судне «Галатея» в Филиппинской впадине с глубин 9790, 10120, 10190 и 10160—10210 м ([6, 8]) и в 1953 и 1955 гг. экспедициями на «Витязе» в Курило-Камчатской впадине с глубины 9700 —9950 м и в Идзу-Бонинской впадине с глубины 9715—9735 м ([3, 4]). В июле 1957 г. «Витязем» было проведено траление в Марианской впадине на максимальной известной в настоящее время глубине 10920—10930 м, но получить с этой глубины каких-либо животных не удалось ([1]).

Глубина траления во впадине Тонга почти на полкилометра превышает максимальную известную до сего времени глубину, с которой были собраны животные в Филиппинской впадине, и лишь на 300 метров менее наибольшей известной в настоящее время глубины (10990 м). Собранные материалы еще не обработаны специалистами-зоологами. Поэтому мы не имеем возможности привести списки животных с видовыми определениями и ограничимся здесь предварительными данными о полученных при тралении животных и описанием условий траления.

Траление проводилось 28 XII 1957 г. на станции № 3823А сальзочным тралом Сигсби-Горбунова с рамой шириной 2,5 м, на участке впадины, расположенном между 23°12′,6 ю. ш., 174°38′,5 з. д. и 23°10′ ю. ш., 174°40′,4 з. д. При предшествовавших глубоководных тралениях на «Витязе» в кут трала обычно вшивался небольшой мешок из плотного брезента для получения пробы грунта. Однако это недостаточно предохраняло от промывания трал при его подъеме, и в улове обычно оставались лишь ничтожное количество грунта и животные, достаточно крупные, чтобы не проходить через ячеи траловой сети. Поскольку на максимальных глубинах впадин обитают преимущественно животные очень малых размеров, они полностью или в значительной мере

вымывались вместе с грунтом при подъеме трала. Именно так произошло при нашей первой менее удачной попытке траления на дне желоба впадины Тонга (станция № 3823, 25—26 XII 1957 г., 23° 04′ ю. ш., 174° 45′,5 з. д., глубина 9875—9735 м, трал Сигсби-Горбунова 2,5 м), когда к моменту подъема трала на палубу в нем осталось лишь ничтожное количество полужидкого ила (2—3 см³) и три обрывка, по-видимому, одного экземпляра полихеты, возможно, относящейся к роду Macellicephala. Во избежание этого перед тралением на станции № 3823А брезентовый мешок в куту трала был заменен большим мешком из редкой мешковины, хорошо пропускающей воду, но удерживающей грунт. Траление проводилось при спокойной погоде и очень небольшом дрейфе корабля. В связи с этим для увеличения эффективности лова спуск трала на последнем этапе и отчасти траление по дну проводились при периодических толчках корабля вперед (каждый раз не более, чем в течение 2 мин. со скоростью 3 —4 узла (т. е. 5,6—7,4 км/час). Всего было вытравлено 13 км троса. Общая продолжительность нахождения трала на дне была 3 часа 45 мин. Продолжительность работ от начала спуска до подъема трала — 11 час. 23 мин. В течение всего периода траления по дну велось непрерывное измерение глубины эхолотом-самописцем. По данным эхолота, с введением в них необходимых поправок, глубина во время траления изменялась от 10687 м в начале траления до 10415 м в конце. Для получения представления о площади дна, обловленной при тралении, на раме трала были укреплены два тралографа. Один из тралографов по техническим причинам записи не произвел. Согласно записи второго тралографа, находившегося на внешней стороне траловой рамы, путь трала по дну оказался равным 320 м. На траловый трос на расстоянии 2500 м от трала (глубина по тросу 10500 м) был прицеплен перлоновый ринг-трал диаметром 160 см, давший интересный улов пелагической фауны ультраабиссали.

Трал принес большое количество (около 1 м³) полужидкого светло-коричневого ила. Весь принесенный тралом грунт был промыт на сите из планктонного газа № 140 (диаметр ячеи около 0,5 мм), что позволило обнаружить в улове разнообразную фауну, состоящую почти исключительно из животных очень мелких размеров.

Улов состоял из следующих животных: Foraminifera — более 50 экземпляров четырех видов. Nematodes — 1 экземпляр. Polychaeta —3 экземпляра, 2 фрагмента и 2 илистых трубки (4 вида). Crustacea: Amphipoda — 5 экземпляров одного вида Pontogeneidae (?), 1 экземпляр Phoxocephalidae и фрагменты 1 или 2 экземпляров еще одного вида; из Isopoda — 5 целых экземпляров и 10 фрагментов, по-видимому, 5 видов. Bivalvia — 21 экземпляр и более 75 отдельных створок чрезвычайно мелких моллюсков с мягкой прозрачной раковинкой (молодь). Gastropoda — 3 целые и 3 поврежденные очень мелкие прозрачные пустые раковинки одного вида. Holothurioidea — 5 экземпляров голотурий длиной 10—12 мм одного вида, возможно, относящегося к роду Myriotrochus.

Кроме того, в улове находились: 1 фрагмент скелета стеклянной губки, более 150 клювов кальмаров, 15 чешуек костистых рыб и 10 мелких комочков (диаметром около 1 мм), состоящих из очень тонких ветвящихся нитей. Подобного рода образования постоянно попадались нам в пробах, полученных со дна ложа океана, но систематическая принадлежность их пока остается невыясненной.

Всего получено около 100 экземпляров животных, относящихся к 7 различным классам и к 20 видам. Неожиданной была находка на столь большой глубине нематоды. До настоящего времени наибольшая известная глубина обитания представителей этого класса червей была 6620 м — на этой глубине нематоды были найдены во впадине Кермадек экспедицией на «Галатее». Таким образом, нахождение Nematodes на дне впадины Тонга увеличивает предельную глубину их обитания более чем на 4000 м. Представители остальных шести классов были и ранее обнаружены в Филиппинской или Курило-Камчатской впадинах на глубинах 9000 м или более. Представители

трех других крупных систематических групп: Actiniaria, Echiuroidea и Pogonophora, отдельные виды которых были ранее найдены на максимальных глубинах океанических впадин, в улове с наибольшей глубины впадины Тонга отсутствовали.

Таблица 1

Число видов и экземпляров и биомасса донных животных, собранных на максимальных глубинах в разных глубоководных впадинах

	Филиппинская впадина 3 трала и 1 дночерпатель, 9790—10210 м, «Галатея», 1951 г.	Курило-Камчатская впадина 1 трал, 9700—9950 м, «Витязь», 1953 г.	Впадина Тонга 1 трал, 10415—10687 м, «Витязь», 1957 г.
Число видов	8	7	20
Число экземпляров	137	249	около 100
Биомасса, мг/м²*	500	260	1
Общий вес всех животных в улове, г	—	131	0,408

* Биомасса для Филиппинской впадины приведена по единственной дночерпальной пробе с глубины 10120 м([8]). Для впадин Курило-Камчатской и Тонга даны приближенные показатели, рассчитанные по траловым пробам на основании записи тралографом длины пути, пройденного тралом по дну. Эти показатели ниже фактических и не могут рассматриваться как абсолютные, а лишь как определяющие порядок величины.

Представляет интерес сопоставление количественного и видового обилия населения максимальных глубин различных впадин. Сопоставляя между собой приведенные в табл. 1 показатели, необходимо учитывать различия в методике сбора и промывки полученного со дна грунта при работе во впадине Тонга и в ранее обследованных впадинах. Именно этим различием приходится объяснять то, что в улове со дна впадины Тонга обнаружено в 2,5—3 раза больше видов животных, чем в уловах со дна Филиппинской и Курило-Камчатской впадин. При работе в обеих последних впадинах основная масса наиболее мелких животных большей частью вымывалась вместе с грунтом из трала при его подъеме. Этим же, несомненно, объясняется и полное отсутствие животных в трале, взятом на максимальной глубине Марианской впадины, в котором к моменту его подъема на палубу осталось лишь несколько комочков ила ([1]). Вряд ли поэтому можно согласиться с мнением о том, что отсутствие в этом улове животных обусловлено крайней разреженностью или даже локальным отсутствием их на дне желоба Марианской впадины и с объяснением этого отсутствия гибелью животных при массовом сносе осадочных материалов со склонов впадины на дно ([1]). Весьма интересно, что хотя при тралении на глубине 9000 м в Курило-Камчатской впадине в трале было поднято около 3 т ила, в котором оказалось более 5000 экземпляров животных, число видов их не превышало 20 и среди них полностью отсутствовали ракообразные ([4]). Вряд ли можно сомневаться в том, что видовое обилие животных в этом улове было много выше, но большинство мелких животных не было обнаружено вследствие промывки улова на сравнительно крупноячеистых металлических ситах. То же относится и к цифрам, характеризующим число экземпляров всех животных в уловах, полученных со дна трех сравниваемых впадин (табл. 1). По тем же причинам показатели для Филиппинской и Курило-Камчатской впадин приходится считать значительно преуменьшенными. Более показательно сравнение числа видов и экземпляров голотурий — одной из наиболее распространенных в ультрабиссали групп донных животных. В Курило-Камчатской впадине на глубине 9700—9950 м при одном тралении было поймано 211 экземпляров Elpidia glacialis и 1 Myriotrochus, длиной около 7 мм. При этом тралении грунт полностью промылся при подъеме трала ([4]). Можно поэтому предполагать, что число Myriotrochus преуменьшено, так как, вероятно, вместе с грунтом было вымыто и какое-то количество этих мелких голотурий. Во

впадине Тонга на максимальной глубине было поймано всего 5 мелких голотурий одного вида*.

Еще более показательно сравнение величины биомассы бентоса (табл. 1), которая во впадине Тонга в несколько сот раз меньше, чем в Курило-Камчатской и Филиппинской.

Все сказанное свидетельствует о чрезвычайной количественной бедности донной фауны на максимальных глубинах впадины Тонга. Есть основания полагать, что и в качественном отношении фауна впадины Тонга не богаче, если даже не беднее, чем фауна двух других сравниваемых впадин. Количественная бедность фауны впадины Тонга вполне понятна и хорошо согласуется с местоположением этой впадины в тропической зоне открытого океана. Зона эта, как показали исследования, проведенные на «Витязе» в самой впадине и в прилежащем к ней районе, характеризуется очень большой количественной бедностью планктона и, как следствие этого, чрезвычайной бедностью донного населения. Влияние на количественную бедность жизни во впадине Тонга, несомненно, оказывает и значительная удаленность ее от богатых жизнью прибрежных вод.

В противоположность этому как Филиппинская, так и Курило-Камчатская впадины находятся в непосредственной близости от богатых жизнью окраинных морей. Что же касается расположенной в умеренных широтах Курило-Камчатской впадины, то весь примыкающий к ней район океана характеризуется весьма высокой продуктивностью планктона ([2]).

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
18 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. А. Бирштейн, А. И. Савилов, Г. Б. Удинцев, Природа, № 3 (1958). [2] В. Г. Богоров, М. Е. Виноградов, Тр. Инст. океанол., **18**, 113, (1955). [3] Л. А. Зенкевич, Г. М. Беляев, Я. А. Бирштейн, З. А. Филатова, Достижения современной океанологии, сер. Итоги науки, в. 1, 1958. [4] Л. А. Зенкевич, Я. А. Бирштейн, Г. М. Беляев, Тр. Инст. океанол., **12**, 345 (1955). [5] A. Agassiz, Mem. mus Comp. Zool., **28**, № 4 (1903). [6] A. F. Bruun, Galatheas Jordomsejling 1950—1952, Kφbenhavn, 1953. [7] B. Hansen, Galathea Rep., **2**, 33 (1956). [8] R. Spärck, Naturwiss. Rundschau, **6**, № 11 (1953).

* Провести сравнение с количеством голотурий, пойманных на глубинах порядка 10000 м в Филиппинской впадине, труднее, так как три траления дали различные результаты. В одном случае было поймано 96 мелких Myiotrochus (длиной 7—8 мм), в другом 4 голотурии того же вида, а в третьем — 1 Scotoplanes ([7]). При этом нет данных о том, насколько на обилие улова влияло промывание его при подъеме трала. Однако нахождение одного экземпляра Myriotrochus даже в дночерпательной пробе с глубины 10120 м позволяет думать, что эта форма является здесь массовой.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

БИОФИЗИКА

И. М. ВАСИЛЬЕВ и Н. Д. РЫБАЛКА

ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФОТОСИНТЕЗ РАСТЕНИЙ ПШЕНИЦЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 IV 1958)

И. М. Васильевым было показано, что рентгеновское облучение проростков пшеницы дозами 3000 г и выше полностью подавляет их рост (1). Можно предполагать, что фотосинтез при этом не подавляется, так как в растениях на свету накапливается большое количество сахаров (2). Указание на то, что фотосинтез представляет процесс очень радиостойкий, было сделано еще Хебертом и Клингом в 1909 г. (3). Поэтому нами были предприняты специальные исследования.

Методика исследований заключалась в следующем: 4-суточные проростки озимой пшеницы 599 (суперэлита), выращенные в чашках Коха на питательном растворе Кнопа в люминостате при постоянной температуре (23±2°) и освещении, облучались аппаратом РУМ-3 при условиях: 180 кв, 15 ма, без фильтра, при мощности дозы 960 г/мин. Сразу же после облучения у облученных и необлученных растений удалялись зерновки, и растения каждой серии делились на две группы: одна оставлялась в люминостате на свету, другая помещалась в темноту при том же температурном режиме. Через 14 дней растения высушивались и взвешивались. Разница в весе растений каждой серии давала представление о фотосинтезе.

Таблица 1

Сухой вес 100 растений без зерновок (в граммах)

	Оп. № 1, 5000 г	Оп. № 2, 5000 г	Оп. № 3, 10000 г	Оп. № 4*, 100000 г	Оп. № 5, 100000 г	Оп. № 6, 100000
Необлученные растения						
В темноте абс.	0,80±0,02	0,91±0,05	0,63±0,01	1,40±0,10	1,20±0,10	0,93±0,00
в %	100	100	100	100	100	100
На свету абс.	2,13±0,02	3,15±0,07	2,20±0,10	3,80±0,20	3,10±0,10	3,90±0,00
в %	257	321	328	240	231	417
Облученные растения						
В темноте абс.	0,86±0,01	0,87±0,06	0,86±0,08	0,81±0,01	0,91±0,01	0,94±0,00
в %	100	100	100	100	100	100
На свету абс.	1,84±0,02	2,61±0,10	1,90±0,20	1,20±0,10	2,30±0,00	3,90±0,20
в %	209	269	181	119	250	394

* На опыте № 4 облучались 2-суточные растения

Сведенные в табл. 1 опыты проводились в разное время. Тем не менее, во всех опытах рентгеновское облучение не исключало фотосинтез, и растения продолжали накапливать на свету сухое вещество — даже после облучения

дозой в 100 000 r. Особенно наглядно выступает это при сопоставлении относительных данных, выраженных в процентах (вес темновых растений принят за 100). Во всех случаях облученные растения на свету весили значительно больше, чем в темноте. Сравнительно небольшое увеличение веса облученных растений на свету в опыте № 4 обусловлено очень небольшой ассимиляционной поверхностью растений, так как облучались не 4-суточные, а 2-суточные проростки.

Однако облучение все же не проходит бесследно для фотосинтеза. В большинстве опытов прибавка в весе световых растений по сравнению с темновыми в серии облученных была меньше, чем в серии необлученных. Каких-либо различий в зависимости от дозы установить не удалось. В этом отношении влияние облучения на фотосинтез в дозах свыше 3000 r, когда рост полностью подавляется, оказывается таким же, как и в отношении проницаемости, поглощения питательных веществ и др. Во всех таких случаях после полного подавления роста эффект действия облучения в довольно большой амплитуде доз (в наших опытах до 100 000 r) остается очень близким.

Фотосинтез — один из наиболее чувствительных к неблагоприятным воздействиям процессов. Недостаток воды и питательных веществ, чрезмерно высокая или низкая температура, наркотики и др. наряду с подавлением роста неизменно снижают и фотосинтез. Но совсем иначе действует на фотосинтез рентгеновское облучение. Как было уже указано, рост у озимой пшеницы 599 полностью подавляется дозой в 3000 r. Между тем фотосинтез при облучении затрагивается лишь очень мало и продолжается даже после облучения дозой в 100 000 r.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
31 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Васильев, ДАН, **116**, 1 (1957). [2] И. М. Васильев, Н. Д. Рыбалка, Цинь Су-юнь, ДАН, **119**, № 1 (1958). [3] A. Hébert, A. Kling, C. R., **149**, 230 (1909).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 2

БИОФИЗИКА

Е. Г. ЗИНОВЬЕВА

О ПРИЧИНАХ ГИБЕЛИ ИНФУЗОРИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 III 1958)

При изучении действия рентгеновских лучей на Paramaecium caudatum нами была установлена определенная зависимость выживаемости инфузорий от количества организмов, находящихся в единице объема жидкости в момент облучения ([1]). Тем самым было показано, что наряду с непосредственным действием облучения на организм инфузорий большую роль в их поражении играют токсические изменения среды, происходящие под влиянием облучения. Последние в определенных условиях могут являться основной причиной гибели клетки. Согласно принятым представлениям под влиянием источников высоких энергий в воде, содержащей кислород, возникают три окислительных радикала: OH, HO_2, H_2O_2 и один редуцирующий — H. Биологическая эффективность каждого из радикалов различна, соответственно разнообразию биохимических и химических процессов, в которых они могут принять участие ([2–6]). Выяснение значения отдельных радикалов и характера веществ, возникающих в результате вторичных реакций, не являлось задачей данной работы. В плане нашего исследования любой иной состав среды, так же как и выбранный нами, представляет собой лишь частный случай условий, в которых протекают окислительно-восстановительные процессы, обусловленные поглощением лучистой энергии. При этом не исключена возможность, что для разнообразных условий — для качественно различных излучений и разных мощностей доз — роль первичных продуктов будет меняться, переходя к активным радикалам совсем иного типа ([7–11]). Задачей исследования было выяснение роли среды, т. е. ее значения и доли участия в лучевом поражении парамеций и совместного действия обоих этих факторов. В связи с этим необходимо было исследовать, во-первых, действие облученной среды на необлученных парамеций — для суждения о степени токсичности веществ, возникающих в среде при облучении, во-вторых, непосредственно лучевое действие на организм в условиях блокады отравляющего влияния среды и, наконец, в-третьих, сочетание лучевого действия с токсическим влиянием среды для выяснения характера суммированного их воздействия.

С этой целью мы проследили действие двух наиболее простых облученных сред, не содержащих органических примесей. В опытах использовались минеральная среда (среда Лозины-Лозинского ([12]), лишенная пептона) и бидистиллированная вода. Облучение сред проводилось в сосудиках из молибденового стекла. Условия облучения: 180 кв, 15 ма, расстояние 8,5 см, мощность доз от 3000 до 6750 г/мин, дозы от 100 до 675 кг, высота облучаемого слоя жидкости 1 см. Для выяснения вопроса о стойкости изменений, возникающих в водных системах, было испытано их действие на парамеций непосредственно после конца облучения, через 1 час и через 3 часа. Среда, подвергнутая облучению, разливалась по 0,3 мл в стекла с углублением и в каждую лунку помещалось 10 парамеций. Ставилось от 5 до 10 параллельных проб. Через определенные интервалы времени отмечалось число погибших особей в облученной среде (см. табл. 1).

Таблица 1

Выживаемость парамеций (в процентах) в водной среде, подвергнутой действию радиации

Варианты	Время пребывания в облученной среде (час.)				
	1	2	3	4	20
Минер. среда, облуч. 200 к г.					
а) Тотчас после облуч. ($t = 26°$)	100 ($n = 90$)	80±4,0	9±3,0	2+1,0	0
б) Через час ($t = 26°$)	100 ($n = 90$)	80±5,0	44±5	29±5,0	0
в) Через 3 часа ($t = 26°$)	100 ($n = 120$)	85±5,0	51+5,0	19±3,0	3
г) Через 24 часа		50±11,0 ($n = 20$)	—	—	—
Бидистиллир. вода, облуч. 200 Тотчас после облуч. ($t = 26°$)	100 ($n = 100$)	60±6,5	34±5,0	—	0
Контроль — бидистиллир. вода ($t = 26°$)	100 ($n = 270$)	—	—	100	—
Минер. среда, облуч. 400 кг. Тотчас после облуч. ($t = 18°$)	100 ($n = 50$)	—	—	—	28
Минер. среда, облуч. 675 кг Тотчас после облуч. ($t = 18°$)	100 ($n = 70$)	—	—	—	13
Контроль — бидистиллир. вода ($t = 18°$)	100 ($n = 90$)	—	—	—	96

Как видно из данных табл. 1, изменения, возникающие в водной среде под влиянием радиации, являются устойчивыми, поскольку токсическое действие среды сохраняется в течение нескольких часов, а в одном из исследованных случаев наблюдалось даже спустя сутки. Ядовитые свойства облученных сред, испытанных в наших условиях опыта, одинаковы. Заметных различий в поведении парамеций, облученных в минеральной среде и бидистиллированной воде, не обнаружены. При этом следует отметить, что гибель инфузорий, помещенных в облученную среду, происходит на протяжении длительного времени, измеряемого часами. Это заставляет, прежде всего, проверить значение косвенного действия радиации в тех случаях, когда летальный исход имеет место в момент облучения или вскоре после окончания лучевого воздействия (с продолжительностью облучения до 50 мин.). Химическая природа радиационного поражения инфузорий и в этом коротком интервале времени явствует из того, что при быстром перенесении облученных парамеций в необлученную среду или разбавлении объема облученной среды гибель не имеет места. Таким образом, устраняя или даже лишь уменьшая количество отравляющего вещества, мы наблюдаем 100% выживаемость. Это же значение среды в поражении организма иллюстрируют данные о выживаемости парамеций в зависимости от продолжительности пребывания инфузорий в среде, в которой проводилось их облучение (табл. 2). Наконец, природа косвенного поражения радиацией проявляется в наличии защитного эффекта, который выражен в условиях нашего эксперимента благоприятным действием на выживаемость больших концентраций инфузорий в момент облучения (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Выживание парамеций (в процентах) в зависимости от времени пребывания в среде, в которой проведено их облучение. Доза 100 кг, длительность облучения 50 мин.

Число парамеций в 0,3 мл среды в момент облучения	Время пребывания в среде после окончания облучения (мин.)		
	10	15	20
100	33 ($n = 56$)	10 ($n = 29$)	0
200	72 ($n = 63$)	46 ($n = 30$)	46 ($n = 30$)
300	100 ($n = 33$)	96 ($n = 42$)	93 ($n = 45$)

Таблица 3

Реакция парамеций на облучение среды в зависимости от их количества в среде в момент облучения. Доза 100 кг, длительность облучения 50 мин.

	Число инфузорий в 0,3 мл среды					
	25	100	250	500	1000	2000
Выживаемость, %	0 ($n = 20$)	34 ($n = 50$)	95 ($n = 56$)	97 ($n = 68$)	98 ($n = 124$)	98 ($n = 50$)
Темп деления в сутки	0 ($n = 19$)	0 ($n = 19$)	0	0 ($n = 64$)	0,3 ($n = 46$)	0,3 ($n = 50$)

Снижение скорости деления, как и скорость нормализации процесса деления после облучения инфузорий, также стоит в некоторой зависимости от количества организмов в единице объема среды в момент облучения. Чем больше число инфузорий в определенном объеме, тем меньше подавляется темп деления, тем быстрее процесс восстановления скорости деления (ср. рис. 1). Защитный эффект, по-видимому, определяется продуктами метаболизма инфузорий. Это показывают опыты по сравнительному действию на выживаемость инфузорий облученной бидистиллированной воды, в которой до облучения в течение нескольких часов находились парамеции, с действием облученной той же дозой чистой бидистиллированной воды (табл. 4).

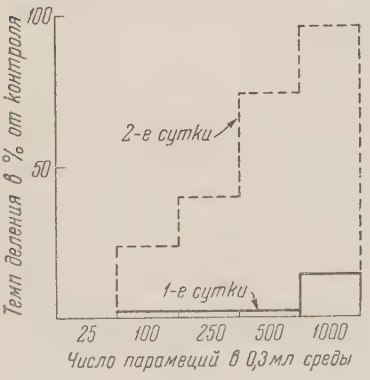


Рис. 1

Используя большие концентрации инфузорий как средство защиты от отравляющего действия облученной среды, можно было подойти к исследованию чувствительности парамеций к радиации, применяя возрастающие дозы излучения. Для этого одна часть парамеций подвергалась действию больших разовых доз, а другая многократно облучалась дозой 100 кг на протяжении нескольких месяцев. Суммарная доза облучения, которую получил клон, равнялась 7000 кг. Мерой блокады химического действия среды служила практическая 100% выживаемость и восстановление темпа деления инфузорий после облучения в течение 2 суток для всех примененных доз. Действие радиации в интервале испытанных доз, не осложненное влиянием облученной среды, не вызывало немедленной гибели парамеций. При этом 500 кг является дозой 100% выживаемости в том случае, если она дается однократно, а суммарная доза радиации в 7000 кг не вызывает гибели клона. Действие облученной (даже высокой дозой) среды в течение часа на необлученный организм также не вызывало гибели инфузорий (см. табл. 1 и 5).

Таблица 4

Выживание парамеций через 20 час. после начала опыта в облученной водной среде и в такой же среде после предварительного выдерживания в ней инфузорий в течение нескольких часов. Доза 100 кг

Варианты	Число опытов	Выжило в %
Бидистиллир. вода	4	18,3 ($n = 120$)
Бидистиллир. вода, в которой предварительно находились парамеции	4	72,6 ($n = 130$)
Контроль	4	93 ($n = 125$)

Более того, если инфузории, которые находились в облученной среде, отмыть и перенести в необлученную среду, а затем облучить, они также не погибают. Если же химическое действие среды на организм одновременно

сочетается с лучевым, гибель наступает при значительно меньшей дозе и в короткий срок. Химические изменения, возникшие в среде, быстро выявляют поражение, которое радиация наносит организму. Радиация, очевидно, делает клетку более ранимой и тем самым меняет взаимоотношение облученной клетки с окружающей ее средой. Из данных табл. 5 видно изменение реакции облученных инфузорий на облученную среду. Парамеции, облученные дозой радиации 100 кг, погибают в течение 30 мин. в среде, облученной 400 кг, тогда как инфузории, не подвергавшиеся облучению, не гибнут в среде, облученной дозой 675 кг. Суммарное время пребывания в облученной среде для обеих проб было одинаковым. Алпер ([13]) отмечает для частиц фага подобное увеличение чувствительности под влиянием рентгеновских лучей к таким веществам, как аскорбиновая кислота и H_2O.

Таблица 5

Реакция облученных и необлученных парамеций на среды, облученные дозами 400 и 675 кг

	Выживаемость, %	Темп деления в сутки
Контроль	100 ($n = 31$)	2,32
Парамеции, облуч. 100 кг и пересаж. в норм. среду	100 ($n = 50$)	1,04
Парамеции необлуч., находивш. 60 мин. в облуч. среде		
675 кг	100 ($n = 70$)	—
400 кг	100	1,98 ($n = 52$)
Парамеции, облуч. 100 кг и находивш. после этого 30 мин. в среде, облуч. 400 кг	0 ($n = 50$)	0,0

Следует отметить, что наблюдаемый тип гибели клетки в результате токсического действия среды не является единственным. Имеется и другая форма гибели инфузорий под влиянием радиации. Речь идет о спорадической гибели одновременно большинства особей клона при облучении. Эта форма гибели свидетельствует скорее о том, что лучевое повреждение клетки не репарировано.

Выводы

1. Под влиянием рентгеновских лучей в водных растворах возникают стойкие химические изменения, являющиеся токсичными для парамеций.
2. Облученные рентгеновскими лучами парамеции более чувствительны к действию водной среды, измененной радиацией.
3. Облученная рентгеновскими лучами водная среда, в которой предварительно находились инфузории, обладает меньшей токсичностью, чем облученная чистая вода.

Поступило
22 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. Г. Зиновьева, ДАН, **118**, № 4 (1958). [2] W. M. Dale, Biochem. J., **36**, 80 (1942). [3] I. Weisse, Brit. J. Radiol., № 1 (1947). [4] G. Barron, Rad. Res., **1**, 109 (1954). [5] M. Burlov, Brit. J. Radiol. **24**, № 284, 416 (1951). [6] F. S. Dainton, Brit. J. Radiol., **24**, № 284, 428 (1951). [7] К. Тобиас, Радиобиология, ИЛ, 1955. [8] I. Barron, Brit. J. Radiol., **26**, 609 (1953). [9] W. Dale, I. Davies, C. Gilbert, Biochem. J., **45**, 93 (1943). [10] M. Ebert, T. Alper, Nature, **173**, № 4412, 987 (1954). [11] S. Goldblith, B. Proctor, Nucleonics № 2, 50 (1949). [12] Л. К. Лозина-Лозинский, Изв. научн. инст. им. П. Ф. Лесгафта, **15**, 91 (1929). [13] T. Alper, Brit. J. Radiol., **27**, 50 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

БИОФИЗИКА

СТ. РОБЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ N-ФЕНИЛАМИДИНА ТИОФЕН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА РЕЗИСТЕНТНОСТЬ МЫШЕЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЛЕТАЛЬНЫМИ ДОЗАМИ ГАММА-ЛУЧЕЙ Co^{60}

(Представлено академиком А. И. Опариным 3 IV 1958)

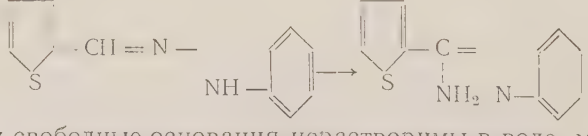
В последние годы как сравнительно надежные лучезащитные средства для макроорганизмов выдвинулись следующие химические соединения: цистеамин ([1]), цистамин ([2]), тиомочевина ([3]), 2-аминоэтилизотиуроний ([4]) и цистеин ([5]). Хотя эти соединения исследовались многими авторами и по их применению накопился значительный экспериментальный материал, до сих пор встречаются еще противоречивые данные как о количественной ([6-8]), так иногда и о качественной ([9,10]) стороне лучезащитного действия одного и того же химического агента.

Ввиду того, что все перечисленные соединения являются носителями сульфгидрильных групп или потенциальными донорами таковых ([3]), в известной степени укоренился взгляд, что эти группы имеют превалирующее влияние на наличие или отсутствие лучезащитного эффекта ([11-13,21]). Однако делаются попытки изыскания также радиопротекторов, защищающих от ионизирующего излучения, но не имеющих в своем составе сульфгидрильных групп ([12,14,21]).

В настоящей работе мы сообщаем наши первые результаты по изучению лучезащитных свойств N-фениламидина тиофен-2-карбоновой кислоты в опытах на мышах. Эти опыты являются первой частью задуманного нами более тщательного исследования амидинов в отношении их свойств как радиопротекторов.

Первоначально мы начали работу с тремя соединениями: N-фенилбензамидином, N-фенил-2-фурамидином и N-фениламидином тиофен-2-карбоновой кислоты.

Первое из этих соединений известно давно, а остальные синтезированы нами впервые, исходя из фенилгидразонов соответственных альдегидов путем амидиновой перегруппировки ([15-17]):



Поскольку свободные основания нерастворимы в воде, мы использовали при работе их 1%-е растворы в виде ацетатов. Наши токсикологические определения показали, что N-фенилбензамидин является более токсичным, чем тиофенамидин и фурамидин (табл. 1), и поэтому опыты с ним временно приостановлены. Так как исследования лучезащитного эффекта N-фенил-2-фурамидина до сих пор не дали еще определенных результатов, мы излагаем сделанные нами наблюдения на 52 животных только как ориентировочные данные.

Радиобиологическое испытание N-фениламидина тиофен-2-карбоновой кислоты показало, что это соединение обладает определенным лучезащитным

эффектом. Опыты, проведенные на 289 мышах (доза облучения гамма-лучами 750 г), показали, что из 139 животных, обработанных перед облучением 1,5 мг N-фениламидина тиофен-2-карбоновой кислоты (αTA), к 30-му дню выжило 54 или 39,5% против 2,7% (4 из 150) в контрольных сериях (табл. 2)

Что касается величины использованной дозы αTA, надо отметить, что она очень близка к токсической дозе $LD_{5\%}$, которая составляет для этого соединения 94 мг/кг. Лучезащитного эффекта при более низких дозах мы не исследовали. Если, однако, окажется, что этот эффект проявляется только при дозах, близких к субтоксическим, то и тогда условия радиозащиты с применением αTA не будут сильно отличаться от условий использования таких соединений, как цистеамин и 2-аминоэтилизотиуроний, которые также применяются в максимально переносимых дозах ([8,18]).

Таблица 1

Токсикологические данные для исследованных амидинов в мг/кг NPA-N-фенилбензамидина, αFAN-фенил-2-фурамидина, αTAN-фениламидина тиофен-2-карбоновой кислоты

Соединение	LD_{50}	LD_{100}	LD_5	Число животных
NPA	110	135	50	48
αTA	170	193	94	50
αFA	173	205	102	46

О точном механизме лучезащитного действия αTA можно пока еще только делать догадки; это становится понятным, если иметь в виду, что даже такие широко применяемые и исследованные соединения, как сульфгидрильные и, в частности, цистеамин, обладают еще далеко невыясненным механизмом защитного действия.

Таблица 2

Пол мышей	Число	Цистеин, мг	αTA, мг	αFA, мг	Выживание	
					число	%
♀♀♀	79		1,5		32	40,5
	80				4	5
♂♂	60		1,5		22	37
	70				0	0
♀♀♂	52			2	13	25
♂	40	2			2	5

Экспериментальная часть

Использованные нами амидины были получены исходя из соответствующих гидразонов путем нагревания с их N-натриевыми производными в ксилоле при доступе кислорода. Поскольку более подробное описание методики получения этих соединений приведено в другом месте ([15–17]), мы приводим ниже только данные о синтезе N-фениламидина тиофен-2-карбоновой кислоты, так как в нем по сравнению с прежде описанной методикой ([20]) сделаны некоторые улучшения, которые повышают выход.

Получение N-фениламидина тиофен-2-карбоновой кислоты. В эрленмейеровской колбе вместимостью 100 мл помещается 2,02 г (10 ммол.) фенилгидразона тиофен-2-альдегида, растворенного в 20 мл ксилола, и к ним прибавляется 0,35 г (8,5 ммол.) тонко измельченного амида натрия. Реакционная смесь нагревается при слабом кипячении 1,5 часа при частом размешивании. После конца нагревания смесь разлагается водой, маслянистый слой отделяется и после промывания с 50 мл воды экстрагируется двумя порциями 50 мл 5% соляной кислоты.

Соединенные солянокислые вытяжки обесцвечиваются активированным углем и после фильтрования последнего сырой амидин осаждается из фильтрата в виде маленьких бесцветных чешуйчатых кристаллов путем прибавления 20% едкого натра. Выход продукта с т. пл. 139—142° 1,60 г (79%). После однократной перекристаллизации из лигроина или из разбавленного спирта точка плавления поднимается до 144—145°.

Т. пл. использованных N-фенилбензамидина и N-фенил-2-фурамидина были, соответственно, 115—116° и 106—107°.

Для инъекций мы пользовались 1%-ми уксуснокислыми растворами амидиновых оснований при pH 5. Наблюдения были проведены над беспородными мышами весом 22—24 г. Соединения инъецировались внутрибрюшин-

но за 0—10 мин. до облучения. Введенный в организм мыши в дозе 1,5 мг αТА вызывает вначале возбуждение животного; оно начинает делать быстрые неуравновешенные движения. Затем через 15—30 мин. наступает депрессия — частота дыхания уменьшается, животное становится неповоротливым, движения его замедляются, после чего оно постепенно возвращается к нормальному состоянию. Если инъецируется смертельная доза препарата (4—5 мг), через 10 мин. наступает смерть.

Рис. 1. Кривые выживания мышей: *а* — контрольных, *б* — обработанных 1,5 мг α ТА при облучении гамма-лучами в дозе 750 г

Облучение подопытных мышей совершали в сделанных из полиметилметакрилата коробках с размерами 96 мм × 70 мм × 34 мм (толщина стенок 3 мм) в сериях по 5 мышей в каждой. В качестве источника гамма-лучей мы пользовались кобальтовой установкой мощностью 362 г-экв. Ra. Расстояние до середины коробки было 37 см, мощность дозы 37 г/мин при дозе 750 г.

За всеми облученными животными, разделенными на группы по 20 мышей в каждой, велись наблюдения в течение 30 дней. Группы формировались за несколько дней до облучения. Собиралось по 40 животных одного пола вместе и перед опытом 20 из них инъецировали и затем облучали, а остальные для контроля подвергались только облучению.

Полученные результаты показывают некоторую разницу в резистентности самцов и самок, которая видна из данных табл. 2. Так как эта разница не меняет характера полученного защитного эффекта, мы позволяем себе дать кривую выживания для всех животных вместе (рис. 1).

Параллельно нами были проведены наблюдения над одной серией животных, состоявшей из 40 мышей, инъецированных перед облучением 2 мг гидрохлорида цистеина, однако в наших условиях опыта никакого определенного эффекта защиты обнаружено не было (табл. 2).

Институт специализации
и усовершенствования врачей
София, Болгария

Поступило
21 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Z. Bacq, A. Herve, Bull. Acad. Roy. Med. Belg., sér. IV, **17**, 13 (1952). [2] Z. Bacq, P. Fischer, M. Pirotte, Arch. Internat. Physiol., **60**, 535 (1952). [3] G. Limperos, W. Mosher, Science, **112**, 86 (1950). [4] D. Doherty, J. Burnett, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **89**, 312 (1953). [5] H. Patt, D. Smith, E. Tyree, R. Straube, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. **73**, 18 (1950). [6] Z. Bacq, Res., **9**, 62 (1956). [7] Л. Семенов, Е. Прокудина, Мед. радиол., **1**, (4), 70 (1956). [8] H. Langendorf, R. Koch, H. Sauer, Strahlentherapie, **93**, 281 (1954). [9] H. Langendorf, R. Koch, U. Hagen, Strahlentherapie, **95**, 238 (1954). [10] R. Koch, Arznimittelforschung, **5**, 272 (1955). [11] R. Straube, H. Patt, Proc. Soc. Exp. Med., **84**, 702 (1953). [12] Г. Пат, Вопросы радиобиологии, ИЛ, 1956, стр. 170. [13] E. Barron, S. R. Dickman et al., J. Gen. Physiol., **32**, 537 (1949). [14] А. Лакассань, Ж. Дюплан, Н. Бы-Хой, Вопросы радиобиол., ИЛ, 1956, стр. 170. [15] Ст. Робев, ДАН, **101**, 277 (1955). [16] Ст. Робев, Хим. изв. Болгарск. Акад. наук, **3**, 495 (1955). [17] Ст. Робев, Докл. Болгарск. Акад. наук, **8** (2), 29 (1955). [18] R. Koch, W. Schwarze, Arzneimittelforschung, **7**, 577 (1957). [19] М. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, М., 1955, стр. 121. [20] St. Robev, Chem. Ber., **91**, 244 (1958) [21] P. Alexander, Z. Bacq, Rad. Res., **2**, 392 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. М. БАРТЕНЕВ и З. Е. СТЫРАН

ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 IV 1958)

Специфичность фрикционных свойств высокоэластических материалов при трении по твердым поверхностям уже отмечалась ([1-5]). Шалламах ([2]) показал, что скорость скольжения резины по стеклу в зависимости от температуры и тангенциальной силы описывается такой же математической зависимостью, как и другие молекулярно-кинетические процессы (вязкое течение, диффузия, высокоэластическая деформация полимеров, пластическое течение монокристаллов и др.).

На рис. 1 приведены наши данные, из которых видно, что характеристики трения каучукоподобного и твердого полимеров различны, что указывает на различие природы трения этих материалов.

При рассмотрении молекулярной модели трения мы исходим из модели сеточного каучукоподобного полимера, состоящего из гибких линейных молекул, связанных в пространственную сетку и находящихся в быстром тепловом движении. Под действием теплового движения цепи непрерывно изменяют свою конфигурацию.

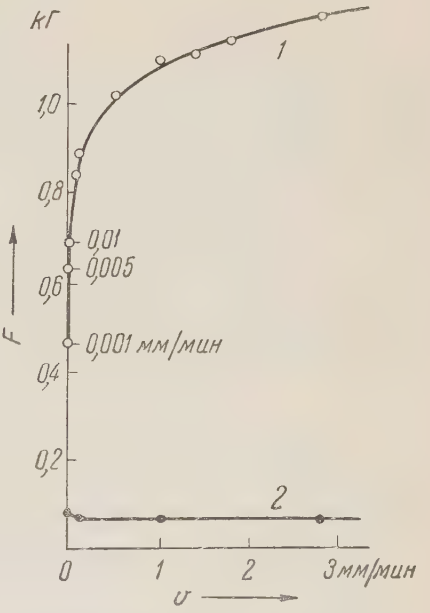


Рис. 1. Зависимость между силой трения и скоростью скольжения при трении: *1* — резины; *2* — плексигласа по гладкой стальной поверхности при 30° и нормальном давлении 0,3 кГ/см²

Число цепей, находящихся в контакте с поверхностью, зависит от фактической площади контакта. Чтобы имело место чисто внешнее трение, необходимо, чтобы силы сцепления цепей каучука и твердого тела имели прочность меньше, чем прочность химических поперечных связей и связей главной валентности. Вулканизованные каучуки—резины имеют сульфидные поперечные связи с прочностью, соответствующей энергии активации, по различным данным, от 30 до 60 ккал/моль. По Шалламаху ([2]) энергия активации процесса трения резины по стеклу близка к 20 ккал/моль. Это указывает на то, что прочность сил сцепления каучука с твердыми телами меньше прочности поперечных связей в резине. Этот вывод подтверждается и нашими опытами.

Каждая цепь находится в контакте с поверхностью ограниченное время, а затем совершает перескок в новое место контакта, преодолевая молекулярные силы сцепления с твердой поверхностью. В перескоке участвует вся цепь,

причем, вследствие ее гибкости, новый контакт с твердой поверхностью может образовать другой участок цепи. Малые неровности твердой поверхности высотой порядка размеров цепей сетки (10^{-6} см) последние легко «обходят». Поэтому твердые поверхности с такими неровностями можно считать гладкими.

Если тангенциальная сила равна нулю, то цепи находятся в ненапряженном состоянии и перескоки цепей равновероятны по всем направлениям поверхности; если тангенциальная сила не равна нулю, то вероятность перескоков максимальна в направлении тангенциальной силы и минимальна в противоположном направлении. При установившемся скольжении тангенциальная сила в точности равна направленной в противоположную сторону силе трения.

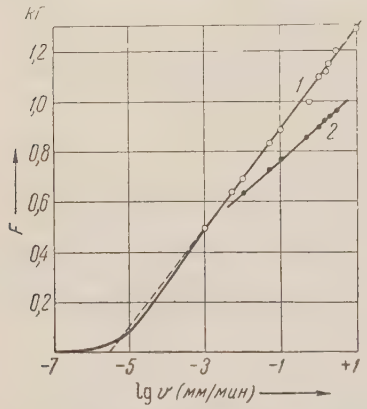


Рис. 2. Характеристики трения резины из натурального каучука: *1*—с модулем 9,8 кГ/см²; *2*—31 кГ/см², по полированной стали при 30°, нагрузке 0,3 кГ/см² и $S_н$ = =2,34 см². Сплошные кривые — теоретические, точки — экспериментальные данные

Исходя из этих представлений, одним из авторов ([5]) была развита теория трения сеточного эластичного полимера-резины по гладким твердым поверхностям (механическими зацеплениями пренебрегалось). Скорость скольжения резины по гладкой поверхности выражается формулой

$$v = \frac{\lambda}{\tau_0} e^{-U/kT} I_1\left(\frac{\gamma F}{kT}\right), \qquad (1)$$

где F — тангенциальная сила; T — абсолютная температура; U — энергия активации; λ — средняя длина перескока цепи; $\gamma = \lambda/2N_k$; N_k — число цепей, находящихся в контакте с твердой поверхностью; I_1 — так называемая видоизмененная функция Бесселя первого рода первого порядка; $\tau_0 \cong 10^{-12}$ сек.

При условии $z = \gamma F/kT \gg 1$, которое, как будет видно из дальнейшего, имеет место во всех наблюдаемых случаях, формула (1) хорошо аппроксимируется выражением

$$v = Be^{-(U-\gamma F)/kT}, \qquad (2)$$

где коэффициенты γ и $B = \frac{\lambda}{\tau_0}\sqrt{\frac{kT}{2\pi\gamma F}}$ имеют определенный физический смысл, причем слабая зависимость второго коэффициента от F и T позволяет практически считать его константой. В этом случае формула (2) совпадает с эмпирической формулой Шалламаха.

Исследовалось трение вулканизованных каучуков по гладким твердым поверхностям в зависимости от температуры, скорости скольжения, нагрузки, типа каучука и густоты пространственной сетки. Полученные данные подтверждают специфичность трения каучукоподобных полимеров.

На рис. 2 приведена одна из характеристик трения (резина из НК с модулем E_∞ = 9,8 кГ/см²), из которой следует, что в широком интервале скоростей (четыре порядка) опытная зависимость практически выражается прямой, что соответствует условию $z \gg 1$ *, при котором применима приближенная формула (2).

Сплошная кривая *1* вычерчена по формуле (1) при значениях: $\lambda = 5 \cdot 10^{-7}$ см (что примерно соответствует средней квадратичной длине цепи в сетке резины), U = 18,5 ккал/моль, $N_k = 4{,}9 \cdot 10^{11}$, а кривая *2* при значениях U = 20,4 ккал/моль и $N_k = 3{,}3 \cdot 10^{11}$. Аналогичные данные получены при трении по стеклу и другим твердым подкладкам. Тип твердой подкладки

* Например, скорости 1 мм/мин и силе трения 1,1 кГ соответствует z=13, а скорости 0,001 мм/мин и силе трения 0,5 кГ соответствует z = 6.

влияет на величину энергии активации, которая при трении той же резины по стали равна 18,5; по стеклу 21,0; по эбониту 24,5 ккал/моль.

На рис. 3 приведена температурная зависимость силы трения резины из НК с модулем $E_\infty = 31$ кГ/см^2 по стали. Условия опыта соответствуют $z \gg 1$, поэтому эта зависимость практически выражается формулой

$$F = \frac{U}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{B}{v}. \qquad (3)$$

Из приведенных данных следует, что трение каучукоподобных полимеров в широком интервале скоростей скольжения и температур находится в хорошем соответствии с теорией, причем во всем интервале изменения этих параметров имеет место условие $z \gg 1$.

Энергия активации, хотя и слабо, зависит от структуры резины, определяемой числом поперечных связей в единице объема. При изменении равновесного модуля, являющегося показателем густоты пространственной сетки, от 3,4 до 31,0 кГ/см^2 энергия активации при трении резин из НК по стали изменяется от 17 до 20 ккал/моль, а число цепей, находящихся в контакте с твердой поверхностью (нормальная нагрузка 0,3 кГ/см^2) от $3{,}0 \cdot 10^{11}$ до $1{,}4 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$ (число цепей отнесено к 1 см^2 номинальной площади контакта). Это число цепей отличается от числа цепей, приходящихся на 1 см^2 поверхности резины. Статистические теории деформации сеточного полимера позволяют оценить по значениям равновесного модуля N число цепей в 1 см^3, а следовательно, и число цепей $N^{2/3}$, приходящихся на 1 см^2 поверхности. Это предельное число цепей, которые могут вступить в контакт с твердой поверхностью, что реализуется при достаточно большой нагрузке. Для указанных резин $N^{2/3}$ меняется от $5{,}5 \cdot 10^{12}$ до $5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$. Отношение числа цепей N_k к числу $N^{2/3}$ дает отношение фактической площади контакта к номинальной, которое с увеличением модуля резко уменьшается — в нашем случае от 5,5 до 0,3%, что связано с существенной зависимостью площади фактического контакта от твердости резин.

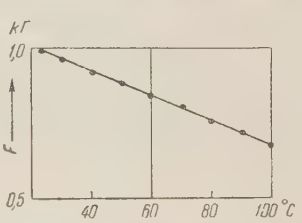


Рис. 3. Температурная зависимость силы трения резины с модулем 31 кГ/см^2 по полированной стали при скорости скольжения 2,8 мм/мин и нагрузке 0,3 кГ/см^2

Следовательно, энергия активации слабо, а площадь фактического контакта сильно зависят от модуля эластичности резины.

Исследование трения резины с модулем 9,8 кГ/см^2 по стали от скорости скольжения при 30° и различных нормальных нагрузках от 0,05 до 3,0 кГ/см^2 показало, что энергия активации остается практически постоянной, а фактическая площадь контакта изменяется от 0,2 до 11%, т. е. почти пропорционально нагрузке *.

Если резины получены на основе одного и того же типа каучука, то с изменением модуля эластичности, температуры и нагрузки энергия активации меняется слабо. Сильное ее изменение происходит при переходе от одного типа полимера к другому. Резины с модулем $E_\infty = 9{,}8$ кГ/см^2 из различных каучуков в паре со сталью дали следующие величины энергии активации (в ккал/моль): НК 18,5; СКБМ 20,4; СКС-10 22,3; СКС-30 27,2; СКН-18 23,8; СКН-26 27,9; СКН-40 32,2. Чем более полярен или менее морозостоек каучук, тем выше энергия активации трения. Отсюда следует, что, чем сильнее межмолекулярное взаимодействие в полимере, тем больше

* Численные значения площади фактического контакта, рассчитанные из других опытов ([6]), по порядку величины те же, что и приведенные нами, чему, однако, не надо придавать самостоятельного значения, так как рассчитанные значения S_Φ зависят от некоторого произвола в выборе константы λ, вероятные значения которой лежат между радиусом действия межмолекулярных сил (10^{-7} см) и средней квадратичной длиной цепи ($\approx 5 \cdot 10^{-7}$ см).

прочность молекулярного сцепления полимера и твердого тела. Нельзя ожидать, однако, что это правило будет выполняться всегда.

Учитывая, что N_k пропорционально фактической площади контакта $S_ф$, получим из формулы (1) $F = cS_ф$, где коэффициент c зависит от скорости скольжения, температуры и энергии активации, зависящей от природы полимера и подкладки.

Для резины из НК с модулем 31 кГ/см² при различных температурах и нагрузке 0,3 кГ/см² из зависимостей F, $\lg V$ определены число цепей и энергия активации. При изменении температуры от 20 до 100° N_k меняется от $3{,}2 \cdot 10^{11}$ до $3{,}5 \cdot 10^{11}$, а энергия активации от 20,8 до 18,8 ккал/моль. Отсюда вытекает, что число цепей, а следовательно, и площадь фактического контакта в этих температурных пределах практически не меняются и уменьшение силы трения (рис. 3) происходит в основном за счет температурной зависимости коэффициента c и некоторого снижения энергии активации.

Таким образом, из приведенных данных следует, что внешнее трение каучукоподобных полимеров, как и внутреннее*, есть молекулярно-кинетический процесс, связанный с переходом кинетических единиц (цепей) через энергетические барьеры под действием теплового движения и внешней силы.

В наших опытах, в соответствии с известными данными ([3,7]), не удалось достигнуть какой-либо границы, которую можно было бы связать с существованием статического трения, несмотря на применение весьма малых скоростей (0,001 мм/мин).

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
31 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. L. Roth, R. L. Driscoll, W. L. Holt, Rubb. Chem. Techn., **16**, 15 (1943). [2] A. Schallamach, Proc. Phys. Soc., B, **66**, 386, (1953). [3] J. Hurry, J. Prock, India. Rubb. World, **128**, 619 (1953). [4] Г. М. Бартенев, Л. Е. Перегудова, ДАН, **96**, 277 (1954); Тр. инст. резин. пром., **2**, 48 (1955). [5] Г. М. Бартенев, ДАН, **96**, 1161 (1954); Колл. журн., **18**, 249 (1956). [6] В. В. Лаврентьев, ДАН, **115**, 717 (1957). [7] F. W. Boggs, W. P. Riemen, Rubb. Age, **81**, 613 (1957).

* Молекулярные механизмы внешнего и внутреннего трения полимеров при этом нельзя отождествлять — они существенно различны.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Академик А. А. БОЧВАР и А. А. ЗУЙКОВА

О ПОВЕДЕНИИ ПЛАСТИН ИЗ β-ЛАТУНИ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

При исследовании (1) изменения размеров пластин из латуни разного состава при циклической термической обработке (далее: ц. т. о.) было обнаружено, что появление β-фазы в структуре сплава вызывает изменение не только величины, но и знака эффекта ц. т. о. Оставалось неясным, чем вызвано такое сильное влияние сравнительно небольшого увеличения содержания цинка в сплаве (например, с 38 до 40% цинка). Были высказаны предположения, что причиной явления может быть или наличие в сплаве двух фаз с

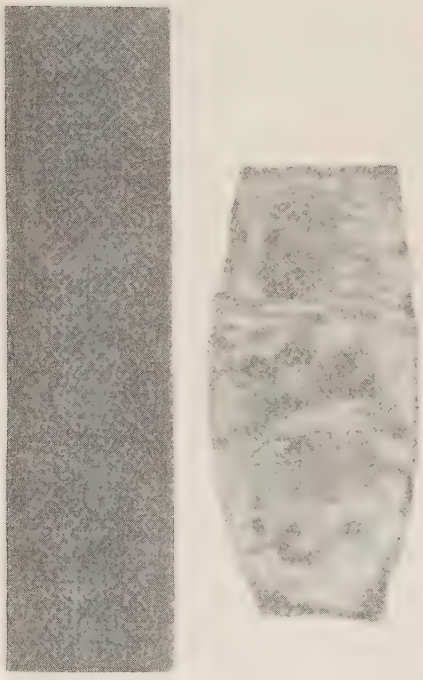


Рис. 1

различными коэффициентами термического расширения и различными упругими свойствами или специфические свойства появляющейся β-фазы.

Для решения этого вопроса надо было знать, как ведут себя при ц. т. о. пластины из чистой β-фазы. Поэтому в настоящем исследовании была приготовлена чистая β-латунь с 47% цинка, в структуре которой не было ни α-, ни γ-фаз. Из этого сплава были изготовлены как литые, так и прокатанные пластины размерами 5 × 25 × 100 мм. Ц. т. о. пластин проводилась путем нагрева в течение 2,5 мин. до 600 и быстрого охлаждения в воде. Измерение размеров пластин после различного числа циклов показало, что как литые,

так и прокатанные пластины β-латуни, в отличие от пластин из меди или из α-латуни, сильно сокращаются по длине и сильно растут в толщину и частично в ширину. Резких отличий в поведении литых и прокатанных пластин обнаружено не было.

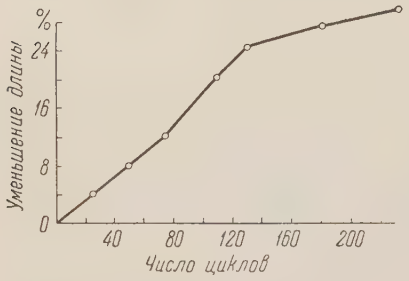


Рис. 2

Внешний вид литой пластины до ц. т. о. и после 230 циклов показан на рис. 1, а ход изменения длины образца по мере увеличения числа циклов приведен на рис. 2. Из фотографии и из диаграммы видно, что сокращение длины пластин при ц. т. о. может быть очень большим.

Таким образом, для пластин из чистой β-фазы характерно уменьшение поверхности при ц. т. о.

Полученные результаты заставляют считать, что перемена знака эффекта ц. т. о., обнаруженная в латуни при увеличении содержания в ней цинка свыше 38—39%, вызвана совокупностью свойств появляющейся в структуре β-фазы, имеющей кубическую объемноцентрированную решетку.

Московский институт цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

Поступило
2 IV1 958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Бочвар, Е. Б. Бровченко, ДАН, **117**, № 1, 75 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. М. ИМЯНИТОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ЗАРЯЖЕНИЯ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 25 I 1958)

За последнее время в литературе все чаще встречается описание интенсивной электризации относительно крупных тел, сталкивающихся с потоком относительно мелких частиц. Это явление отмечается при набегании потока распыленных жидкостей или твердых тел на какое-либо тело или при столкновении частиц разных размеров внутри потока (см., например, [1]).

В частности, такая электризация весьма сильно проявляется при полете самолетов через облака, осадки и т. п. Величина потенциала, приобретаемого самолетом при полетах в облаках, пропорциональна примерно третьей степени скорости самолета и достигает значения нескольких сот тысяч или даже миллионов вольт по отношению к окружающей атмосфере ([2]). Знак заряда, приобретаемого самолетом, зависит от агрегатного состояния частиц облака и от материала покрытия самолета: в водяных облаках самолет, покрытый нитролаками, заряжается отрицательно, в ледяных — положительно ([3]).

Введение небольшого количества присадок к краске самолета может не только существенно изменить значение потенциала, до которого заряжается самолет, но даже изменить ее знак ([4]). Заряжение самолета не может быть объяснено такими эффектами, как передача собственных зарядов частиц облака или осадков (которыми они обладали до столкновения) самолету * или баллоэлектрическими явлениями **.

В общем случае электризация в потоке зависит от концентрации ударяющихся частиц, их кинетической энергии, материала обоих соударяющихся тел и от условий отрыва частиц от заряжающегося тела. До сих пор не существует теории, способной объяснить наблюдаемые эффекты. Ниже дается простое качественное объяснение явления, описанного выше.

Пусть на тело набегает поток, состоящий из маленьких незаряженных частиц. Предположим, ради простоты, что контакт какой-то частицы P и тела T в момент отрыва частицы от тела происходит по плоской поверхности площадью S (см. рис. 1) и тело не заряжено. Пусть работа выхода электронов из тела V_1 эв, а из частицы V_2 эв. Тогда, если время контакта достаточно велико, чтобы при существующей проводимости оба тела, находящиеся в контакте, могли обменяться зарядами, равновесие будет достигнуто, когда между телами возникает разность потенциалов, компенсирующая раз-

* Суммарный заряд, несомый облачными частицами или частицами осадков, в объеме, из которого эти частицы могут попадать на самолет, как правило, много меньше заряда, приобретаемого самолетом.

** В ряде видов облаков, в которых отмечается сильная электризация, нет достаточно крупных частиц, способных разрушаться при столкновении с самолетом (радиус частиц менее 10—15 μ), с другой стороны, электризация при баллоэлектрических эффектах не должна заметно зависеть от свойств краски, покрывающей самолет.

ность работ выхода, и после отрыва частицы от тела на последнем останется заряд q_k ([5,6])

$$q_k = V_k C = \frac{\varepsilon S}{4\pi d} V_k, \qquad (1)$$

где $V_k = V_2 - V_1 - u_1 - u_2$, причем u_1 и u_2 — соответственно, падение потенциала внутри тела и частицы в месте контакта; u_1 и u_2 определяются глубиной проникновения поля внутрь тел и зависят от величины концентрации носителей тока в соответственных телах ([6]); для металлов $V_k = V_2 - V_1$; C — емкость между телом и частицей; d — некоторое среднее расстояние между частицей и телом в момент отрыва, когда обмен зарядами между частицей и телом можно считать прекращенным. Величины d и S (а следовательно, и величина C) зависят от скорости отрыва, сил сцепления между частицей и телом, вязкости частицы и тела, их констант упругости, удельного их сопротивления и размеров, от диэлектрической проницаемости тел в контакте, сопротивления окружающей среды, гидродинамических условий обтекания и т. п., но для плохо проводящих сред с достаточной степенью точности можно считать, что величина d колеблется в пределах $10^{-6} - 10^{-7}$ см.

Если другая частица, подобная первой, снова таким же образом коснется тела и оторвется от него, то за счет контактной разности потенциалов между частицей и телом последнему будет снова передан заряд $q'_k = q_k - q_m$.

Величина заряда, передаваемого телу, уменьшится, так как частичка, действующая как своеобразный разрядник, унесет заряд q'_k, меньший q_k на величину q_m, пропорциональную плотности поверхностного заряда тела в точке отрыва частички:

$$q_m = mq \frac{S}{S_т}, \qquad (2)$$

где $S_т$ — поверхность тела; m — коэффициент, учитывающий в общем случае, во сколько раз средняя плотность избыточного поверхностного заряда на частице в момент отрыва от тела отличается от средней плотности заряда на поверхности тела.

Таким образом, после отрыва второй частицы на теле останется заряд $2q - q_m$. Если последовательно касаться тела частичками и отрывать их от него, то тело будет заряжаться. Очевидно, что заряжение тела прекратится тогда, когда разность $q_k - q_m = 0$.

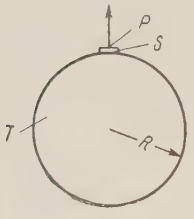


Рис. 1

Величину потенциала, до которого зарядится тело, легко рассчитать для тел простейших форм, как, например, тонкая плоская пластинка, шар, эллипсоид.

Например, для шара радиуса R (см. рис. 1), полагая $m = 1$ (т. е. предполагая, что средняя плотность заряда на частице равна средней плотности заряда на шаре), уравнение (2) может быть переписано в виде:

$$q_m = VC_т \frac{S}{S_т} = V \frac{S}{4\pi R}, \qquad (3)$$

где $C_т$ — емкость шара, V — потенциал шара, приобретенный последним в результате заряжения.

Из уравнений (1) и (3) следует, что потенциал, до которого может зарядиться тело при описанном процессе, может достигать значения

$$V = V_k \frac{R}{d}. \qquad (4)$$

Таким образом (если пренебречь утечками заряда с тела, связанными с проводимостью среды, появлением тока короны с поверхности тела и т. п.), если между телом и частицами возникает некоторая контактная разность потенциалов, тело может заряжаться до весьма значительных потенциалов. Так, например, шар радиуса 1 м может заряжаться до потенциала 10^8—10^9 в, приобретая заряд $\sim 10^7$—10^8 электростатических единиц, если $V_k = 1$ в, а шар радиуса 1 см может зарядиться до потенциала 10^6—10^7 в, т. е. приобрести заряд $\sim 10^5$—10^6 электростатических единиц.

Очевидно, что аналогичный процесс заряжения будет испытывать изолированное тело, если в результате плавления с него будут срываться капли вещества, перешедшего в жидкую фазу.

Уравнение (4) можно вывести и из других соображений. Дальнейшее заряжение тела при процессах, описанных выше, очевидно, прекратится в тот момент, когда уровни химических потенциалов заряженного тела и частицы сравняются. Изменение потенциала V на малом расстоянии от заряженного шара будет равно

$$\Delta V = \frac{V}{R} d. \tag{5}$$

Уровни химических потенциалов при данном расстоянии между телами сравняются тогда, когда будет выполнено равенство

$$\Delta V = V_k. \tag{6}$$

Таким образом, опять можно написать

$$V = V_k \frac{R}{d}.$$

Исходя из приведенных выше соображений, можно объяснить не только высокие значения потенциалов, до которых заряжаются тела в потоке частиц, но и зависимость величины заряда и знака его от состояния поверхности и материала покрытия сталкивающихся тел. Может быть также объяснена зависимость величины заряжения от скорости.

Предельный потенциал зависит от эффективного расстояния d в момент отрыва частиц, а это расстояние, в свою очередь, зависит от скорости отрыва. Для самолетов, летающих со скоростями меньше скорости звука, например, скорости отрыва частиц примерно пропорциональны квадрату скорости самолета.

Следует иметь в виду, что выше рассматривался вопрос о механизме заряжения в предельно схематизированном виде. Совершенно не учитывалось, что заряжающееся тело в проводящей атмосфере будет заряжаться, не рассматривался вопрос о пробое изоляции при достижении высоких потенциалов и т. п. В реальных случаях все эти процессы разрядки могут существенно сказаться на величине потенциала, который приобретает тело. Очевидно, что в этом случае для оценки величины потенциала приходится оценивать величины тока заряжающего тела и ток, разряжающий его. В первом приближении ток заряжения будет пропорционален концентрации частиц и скорости потока.

В рассмотренном случае — электризации самолета при полете в облаках эффективное расстояние d пропорционально квадрату скорости, а число встречаемых частиц пропорционально первой степени скорости, поэтому можно ожидать, что потенциал, приобретаемый самолетом, пропорционален скорости последнего в третьей степени.

Описанный механизм электризации может иметь место и в ряде промышленных производств, связанных с распылением веществ, и в процессах электризации частиц в грозовых облаках, где крупные частицы, например гра-

дины, могут сталкиваться с каплями и обмениваться с ними зарядами, или при таянии градин, когда отрывающиеся капли могут последовательно уносить заряды.

Поступило
16 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Г. Дроздов, Статическое электричество в промышленности, М.— Л., 1949. [2] R. G. Stimmel, E. H. Rogers, F. E. Waterfall, R. Gunn, Proc. IRE, **34**, 167 (1946). [3] И. М. Имянитов, М. М. Кулик, А. П. Чуваев, Тр. главн. геофиз. обсерв., в. 67, 3 (1957). [4] V. I. Schaeffer, Trans. Am. Geophys. Un., **28**, 587 (1947). [5] W. R. Harper, Proc. Roy. Soc., A **205**, 83 (1951). [6] М. М. Бредов, И. З. Кшемянская, ЖТФ, **27**, 921 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. С. ПАЛАТНИК и В. М. КОСЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО И БЕЗДИФФУЗИОННОГО ПРЕВРАЩЕНИЙ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ СУРЬМЫ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 9 IV 1958)

При изучении кристаллизации аморфных пленок сурьмы С. А. Векшинским обнаружено два различных превращения ([1]). Первое из них, названное α-превращением, представляет собой медленную кристаллизацию аморфной сурьмы путем роста кристаллических сферолитов. Второе, названное β-превращением, также является кристаллизацией аморфной сурьмы, но протекает взрывообразно и приводит к механическому разрушению пленки (см. рис. 1).

В настоящей работе изучена кинетика α- и β-превращений в пленках Sb, конденсированных при комнатной температуре как на аморфные подложки (стекло, коллодий), так и на кристаллические (ионные соли, металлы).

1. Методами электросопротивления, металлографическим и электронографическим нами построена диаграмма α-превращения в пленках Sb, конденсированных на стекло или коллодий (рис. 2). Диаграмма определяет время перехода пленок Sb из аморфного состояния в кристаллическое в зависимости от их толщины. Препарирование пленок Sb производилось с постоянной скоростью конденсации $W = 8 \cdot 10^{-7}$ г/см^2·сек. В пленках толщиной $h < h_x = 250$ Å аморфная фаза стабилизируется — кристаллизация ее не наблюдалась нами в течение полугода. При $h > h_x$ кристаллизация завершается тем быстрее, чем толще пленка. Начиная с толщины h_1, время перехода аморфной сурьмы в кристаллическое состояние становится меньше времени конденсации пленки.

Измерения скорости роста кристаллических сферолитов в аморфных пленках сурьмы показали, что в интервале толщин 250—1000 Å она увеличивается почти линейно от 0 до 25 μ/сек.

Стабилизация аморфной сурьмы в тонких пленках может быть объяснена следующим образом. При конденсации паров Sb происходит образование жидкой фазы, которая переохлаждается вследствие быстрого отвода тепла подложкой и некоторой склонности Sb к аморфному состоянию ввиду малого значения координационного числа ($z = 3$). В процессе охлаждения должно происходить термическое сжатие пленки Sb, но при невысоких температурах (ниже температуры рекристаллизации Sb) ее сокращению препятствует связь с подложкой. В итоге пленка Sb остается растянутой, а подложка — несколько сжатой. Растягивающие внутренние напряжения и являются причиной длительной стабилизации аморфной сурьмы, так как объем кристаллической сурьмы меньше, чем аморфной (переохлажденной жидкости), и, следовательно, в соответствии с принципом Ле-Шателье, на образование кристаллического зародыша Sb требуется дополнительная работа. Растягивающие внутренние напряжения уменьшаются по мере удаления от границы сурьма — подложка и при критической толщине пленки h_{xk} перестают сдерживать кристаллизацию. (Отметим, что в висмуте, объем которого увеличивается при кристаллизации, растягивающие напряжения благоприятствуют кристаллизации. Поэтому в пленках висмута, хотя у него, подобно сурьме, $z = 3$, аморфной фазы не наблюдается).

2. Металлографическим, электронографическим и рентгеновским методами нами построена диаграмма α- и β-превращений (рис. 3), позволяющая определить тип превращения в зависимости от скорости конденсации w и толщины пленки h (диаграмма справедлива для $w = \text{const}$ и $w \neq \text{const}$). На диаграмме имеется область, ограниченная сверху линией h_α, в которой аморфная фаза стабильна. Выше — при $h_\alpha < h < h_\beta$ — аморфная фаза метастабильна; наряду с аморфной здесь имеется кристаллическая сурьма, возникшая путем α-превращения. Эта область ограничена сверху двумя линиями. Первая h'_α — ε отмечает те толщины, при которых кристаллизация из аморфной фазы завершается путем α-превращения. Выше второй линии $\varepsilon - h_\beta$, проходящей в интервале $\omega > \omega_\beta$, аморфная фаза Sb становится лабильной, и при некотором «переутолщении» пленки сверх h_β происходит мгновенная кристаллизация путем β-превращения.

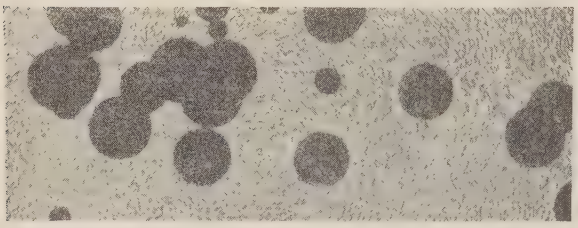


Рис. 1. Пленка сурьмы, претерпевшая α- и β-превращения. Снимок в проходящем свете; увеличение 7×. Толщина пленки $h = 1400$ Å; скорость конденсации $w = 5 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сек. Темные диски — сферолиты, возникшие путем α-превращения. Остальная часть пленки захвачена β-превращением, в результате которого пленка разрушилась и отделилась от стекла

3. Рентгенографическими исследованиями показано, что в результате как α-,так и β-превращений образуется одна и та же кристаллическая решетка Sb с одинаковыми параметрами ([1]). Однако способы образования и макроструктура кристаллической сурьмы при α- и β-превращениях качественно отличны.

α-Превращение по кинетическим характеристикам и строению образующейся кристаллической фазы является диффузионным превращением. Зародышами сферолитов, возникших при α-превращении, оказываются пустоты, достигшие критических размеров и расположенные вблизи поверхности пленки, где внутренние напряжения минимальны. Из этих зародышей происходит рост пустоты за счет уменьшения объема в процессе кристаллизации Sb и за счет диффузии избыточных вакансий. Возникновение пор приводит к релаксации растягивающих напряжений, что обеспечивает кристаллизацию игл сферолитов. Таким образом, при α-превращении происходит диффузионное разделение аморфной сурьмы на «пустоты» и кристаллическую сурьму. β-Превращение в определенной степени аналогично известным бездиффузионным мартенситным превращениям([2]).

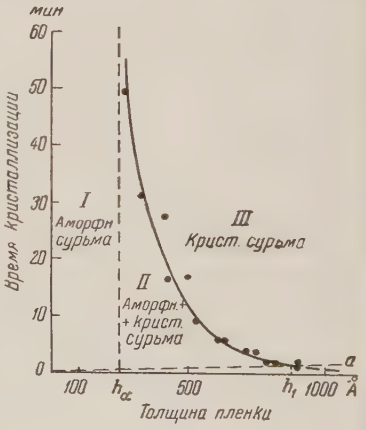


Рис. 2. Диаграмма α-превращения (при комнатной температуре). Линия $O - a$ показывает время конденсации пленок $\tau = \frac{d}{w}h$, где d — плотность сурьмы, w — скорость конденсации, равная $8 \cdot 10^{-7}$ г/см²сек, h — толщина пленки

Укажем на некоторые характеристики, общие для мартенситных и β-превращения: а) превращение развивается с огромной скоростью (порядка скорости звука); б) оно происходит в упругой среде при значительных переохлаждениях; в) превращение развивается путем появления новых кристал-

тов, а не путем роста ранее образовавшихся; в)превращение можно рассматривать как полиморфное и состоящее в бездиффузионной перестройке шетки».

Термин «бездиффузионная перестройка решетки» имеет смысл и в применении к аморфной сурьме, поскольку в ней существует ближний порядок = 4) ([3]), отличающийся от ближнего порядка кристаллической сурьмы = 3).

Наряду с указанной аналогией, следует отметить некоторые отличия превращения в Sb от обычных мартенситных: а) мартенситные фазы связаны определенными взаимными ориентировками; при β-превращении это явление сводится к тому, что макроструктура новой фазы имеет симметрию, близкую к сферической (круговой), поскольку материнская фаза аморфна; в мартенситном превращении участвуют обычно метастабильные фазы при β-превращении метастабильная фаза Sb переходит в стабильную, тогда как в чистых металлах (Co, Zr, Tl) результатом мартенситного превращения тоже является переход метастабильной модификации в низкотемпературную термодинамически стабильную модификацию.

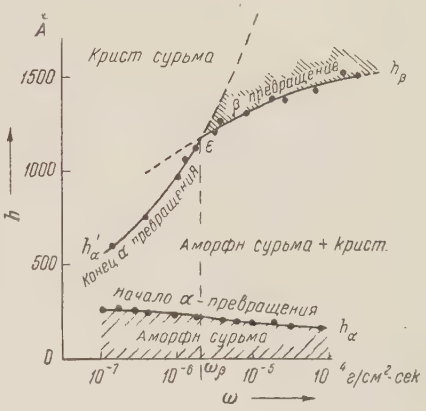


Рис. 3. Диаграмма α- и β-превращений (при комнатной температуре)

Разрушение пленки Sb в результате превращения вызывается огромными стягивающими напряжениями, которые возникают из-за различия объемов аморфной и кристаллической сурьмы и не могут релаксировать диффузионным путем из-за большой скорости кристаллизации.

4. Влияние толщины пленки на α- и β-превращения наиболее просто и наглядно может быть представлено следующим образом. Полагая (как в ([4])), что с уменьшением толщины пленки увеличивается средняя энергия атомов вследствие повышения роли свободной поверхностной энергии по сравнению с объемной, параметр «толщина» h (или лучше $1/h$) топологически может быть уподоблен параметру «температура» T по своему влиянию на кинетику фазовых превращений в неустойчивых системах. Фазовые превращения рассматриваются обычно в связи со следующими «критическими» значениями параметра T: T_S — температура плавления; T_p — температура рекристаллизации, роль которой в стеклообразных системах выполняет T_g — точка упкости ([5]). Выше T_S система находится в жидком состоянии; при полиморфном превращении выше T_p или T_g возникает диффузионная перестройка решетки; ниже T_p или T_g — бездиффузионная перестройка в упругой среде.

Совершенно аналогичные явления возникают в тонких аморфных пленках Sb, если считать, что $1/h_\alpha$ играет роль T_S, а $1/h_\beta$ — роль T_p или T_g. При $h < h_\alpha$ (как или $T > T_S$ в массивных объектах) в тонких пленках Sb стабилизируется аморфная (жидкая) фаза; при $h_\alpha < h < h_\beta$ (как при $< T_p \sim T_g$) возникает процесс кристаллизации из аморфной фазы по диффузионному механизму, т. е. α-превращение; при $h > h_\beta$, когда пленка Sb, по-видимому, может уже считаться упругой средой (сравни $T < T_p \sim T_g$), возникает бездиффузионное β-превращение.

При таком рассмотрении определенный смысл приобретает скорость конденсации ω, которая пропорциональна скорости роста толщины пленки ($dh/d\tau = k\omega$) и может быть топологически уподоблена скорости охлаждения ($d\tau/dT$). При малых значениях $dh/d\tau$ происходит диффузионное α-превращение, при больших — бездиффузионное β-превращение. Далее, переохлаждению ΔT может быть топологически уподоблено «переутолщение» пленки

$\Delta h = h - h_\alpha$ как ($\Delta T = T - T_S$) или $\Delta h = h - h_\beta$ (как $\Delta T = T - T_p$). Увеличение «переутолщения» вызывает ускорение кинетики расстекловывания (см. рис. 2) или бездиффузионное превращение сурьмы (см. рис. 3).

5. Нами проведено также электронографическое и металлографическое исследование влияния на кристаллизацию Sb различных кристаллических подложек, наносившихся вакуумной возгонкой на коллодий перед конденсацией Sb. Оказалось, что по влиянию на кристаллизацию сурьмы кристаллические подложки могут быть разделены на три группы: а) на подложках из кристаллической сурьмы, Bi или Au происходит непосредственная сублимация паров Sb в кристаллическую фазу, без образования аморфной фазы; б) на подложках из NaCl, KCl, KBr, Al, Be, Cr аморфная фаза сурьмы стабилизируется почти так же, как и на стекле или коллодии, а кристаллизация протекает путем α- и β-превращений; в) на подложках из Fe, Sn, Pb, Ag, Mn, Cu аморфная фаза сурьмы неустойчива: через несколько суток она полностью кристаллизуется; при этом одновременно с ростом сферолитов наблюдается образование мелкодисперсной нетекстурированной кристаллической фазы Sb.

Различие во влиянии кристаллических подложек на кристаллизацию сурьмы может быть объяснено следующим образом. На тех подложках, кристаллиты которых могут служить готовыми центрами кристаллизации для конденсирующихся паров сурьмы в силу одинакового (металлического типа химической связи и сходства их решеток (кристаллическая сурьма, висмут), происходит сублимация паров сурьмы непосредственно в кристаллическую фазу. Подложки, имеющие тип химической связи, — отличный от металлического (ионные соли), или покрывающиеся плотными окисными пленками (Al, Be, Cr), близки по своему действию к нейтральным подложкам. Подложки из Fe, Sn, Pb, Ag, Mn, Cu покрываются рыхлыми окисными пленками, сквозь которые устанавливается контакт между подложкой и Sb диффузионным путем, в результате чего кристаллизуется мелкодисперсная неориентированная фаза Sb. На золоте, не покрывающемся окисными пленками, устанавливается непосредственный контакт сурьмы с металлическими кристаллитами, что приводит к немедленной кристаллизации Sb.

Таким образом, основным фактором, определяющим влияние кристаллической подложки на рост инородной фазы, является идентичность химической связи в веществе подложки и новой фазы. Геометрическое сходство кристаллических решеток играет менее существенную роль.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
8 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, 1944. [2] Г. В. Курдюмов, ЖТФ, 18, 999 (1948) [3] З. Г. Пинскер, Тр. Инст. кристаллографии АН СССР, в. 10, 38 (1954). [4] Л. С. Палатник, Б. Т. Бойко, Изв. высш. уч. завед. МВО СССР, Физика (1958). [5] Г. Тамман, Стеклообразное состояние, 1934.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

Г. П. БАШАРИН

ТЕОРЕТИКОВЕРОЯТНОСТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКАСКАДНОЙ ТЕЛЕФОННОЙ СИСТЕМЫ С ОТКАЗАМИ, РАБОТАЮЩЕЙ В РЕЖИМЕ СВОБОДНОГО ИСКАНИЯ

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 17 XII 1957)

1. В автоматической телефонии широко применяется двухкаскадное ключение, один из вариантов которого рассматривается в настоящей статье етодами теории однородных марковских процессов с непрерывным време-ем и конечным числом возможных состояний ([1–3]). Полученные результаты вляются многомерным аналогом известных формул Эрланга ([3–5]).

2. Рассмотрим двухкаскадную схему, состоящую из k коммутаторов пер-ого каскада и m коммутаторов второго каскада. Предположим, что коммута-р i первого каскада имеет n_i вхо-в ($i = 1, 2, \ldots, k$) и m выходов, а аждый из коммутаторов второго аскада имеет k входов и l выходов , m, $n_1, n_2, \ldots, n_k \geqslant 1$) (см. рис. 1). усть на входы коммутатора i пер-ого каскада поступает пуассонов-кий поток вызовов с параметром λ_i $= 1, 2, \ldots, k$), причем потоки, по-ступающие на различные коммута-оры, взаимно независимы. Каждый з поступивших вызовов может ыть направлен по любому из сво-одных соединительных путей на дин из коммутаторов второго кас-ада, где этот вызов может занять юбой из свободных выходов (по те-ефонной терминологии — режим вободного искания). Порядок занятия свободных линий может быть юбым — случайным и равновероятным или последовательным. Вызов, оступивший на коммутатор i первого каскада, получает отказ в том случае, ли заняты все входы (при $n_i < m$) или все соединительные пути (при $n_i > m$) ого коммутатора, ведущие ко второму каскаду, а также в том случае, если няты все выходы тех коммутаторов второго каскада, с которыми он может ыть соединен в данный момент. Предположим, что время занятия каждой инии входного коммутатора i имеет отрицательно-экспоненциальное рас-еделение со средним значением $\mu_i (i = 1, 2, \ldots, k)$ и что продолжитель-ость занятия одной линии не зависит от продолжительности занятия других иний, а также от поступающих вызовов.

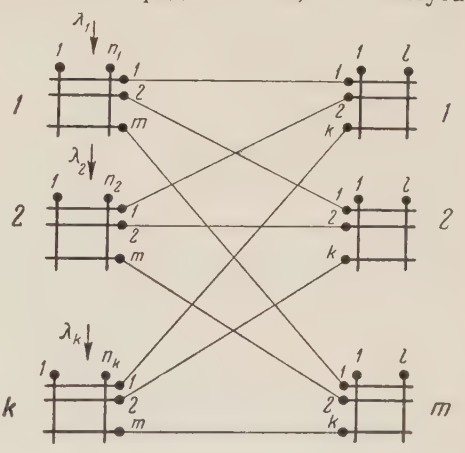


Рис. 1

3. Обозначим число занятых линий коммутатора i первого каскада че-з s_i, а вероятность того, что система в момент времени t ($t > 0$) нахо-тся в состоянии $(s_1, s_2, \ldots, s_k)$, через $\mathbf{P}\{(s_1, s_2, \ldots, s_k); t\}$. Будем счи-ть также заданными начальные вероятности системы при $t = 0$. Из пре-дыдущего пункта следует, что определенный таким образом случайный роцесс будет однородным марковским транзитивным процессом ([4], гл. 6).

Рассмотрим вначале случай $l = 1$. Полагая для краткости $\min(n_i, m) = a_i$, лишем следующие очевидные условия:

$$0 \leqslant s_i \leqslant a_i, \quad i = 1, 2, \ldots, k, \tag{1}$$

$$0 \leqslant \sum_1^k s_i \leqslant \min\left(m, \sum_1^k a_i\right) = m.$$

В случае $m \geqslant \sum_1^k a_i$ условие (2) следует из (1) (см. п. 4).

Эти условия означают, что точка $(s_1, s_2, \ldots, s_k)$ расположена внутр или на поверхности части k-мерного параллелепипеда (1), отсекаемой гипе плоскостью $\sum_1^k s_i = m$. Множество точек с целочисленными координатам определяемое условиями (1) и (2), обозначим через Ω. В дальнейшем буде предполагать, что $\mathbf{P}\{(s_1, s_2, \ldots, s_k); t\} \equiv 0$ $(t \geqslant 0)$ во всех точках k-мер ного пространства, не принадлежащих Ω (условие А).

Переходные вероятности процесса за малый промежуток времени Δ будут следующими:

$$\mathbf{P}\{(s_1, \ldots, s_i, \ldots, s_k), \Delta t, (s_1, \ldots, s_i + 1, \ldots, s_k)\} = \begin{cases} \lambda_i \Delta t + o(\Delta t), & \text{если } (s_1, \ldots, s_i + 1, \ldots, s_k) \in \Omega, \\ 0, & \text{если } (s_1, \ldots, s_i + 1, \ldots, s_k) \in \Omega, \end{cases}$$
$$i = 1, 2, \ldots, k$$

(поступил один вызов на коммутатор i первого каскада);

$$\mathbf{P}\{(s_1, \ldots s_i, \ldots, s_k), \Delta t, (s_1, \ldots, s_i - 1, \ldots, s_k)\} = \frac{s_i \Delta t}{\mu_i} + o(\Delta t$$

$$(s_1, \ldots, s_i, \ldots, s_k) \in \Omega, \; i = 1, 2, \ldots, k$$

(окончился один разговор, проходивший через коммутатор i первого каскад

$$\mathbf{P}\{(s_1, \ldots, s_i, \ldots, s_k), \Delta t, (s_1, \ldots, s_i, \ldots, s_k)\} =$$
$$= 1 - \sum_1^{k\,\prime} \lambda_i \Delta t - \sum_1^k \frac{s_i \Delta t}{\mu_i} + o(\Delta t), \quad (s_1, \ldots, s_i, \ldots, s_k) \in \Omega$$

(не поступило ни одного вызова и не окончился ни один разговор).

Остальные вероятности перехода имеют более высокий порядок малости

Отметим, что в сумме $\sum_1^{k\,\prime} \lambda_i$ равны нулю те слагаемые λ_i, для которы $s_i = a_i$, и что $\sum_1^{k\,\prime} \lambda_i = 0$, если $\sum_1^k s_i = m$ (условие В).

Используя теперь марковость процесса и переходные вероятности з время Δt, получим:

$$\mathbf{P}\{(s_1, \ldots, s_i, \ldots, s_k); t + \Delta t\} = \sum_{i=1}^k \mathbf{P}\{(s_1, \ldots, s_i - 1, \ldots, s_k); t\} \lambda_i \Delta t +$$
$$+ \sum_{i=1}^k \mathbf{P}\{(s_1, \ldots, s_i + 1, \ldots, s_k); t\} \frac{(s_i + 1)\Delta t}{\mu_i} +$$
$$+ \left(1 - \sum_{i=1}^{k\,\prime} \lambda_i \Delta t - \sum_{i=1}^k \frac{s_i \Delta t}{\mu_i}\right) \mathbf{P}\{(s_1, \ldots, s_i, \ldots, s_k); t\} + o(\Delta t). \quad (3$$

Переходя в (3) к пределу при $\Delta t \to 0$, получим следующую систем дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\mathbf{P}\{(s_1, \ldots, s_i, \ldots, s_k); t\}}{dt} = \sum_{i=1}^k \lambda_i \mathbf{P}\{(s_1, \ldots, s_i - 1, \ldots, s_k); t\} +$$

$$+\sum_{i=1}^{k}\frac{s_i+1}{\mu_i}\mathbf{P}\{(s_1,\ldots,s_i+1,\ldots,s_k);t\}-$$

$$-\Big(\sum_{i=1}^{k}{}'\lambda_i+\sum_{i=1}^{k}\frac{s_i}{\mu_i}\Big)\mathbf{P}\{(s_1,\ldots,s_i,\ldots,s_k);t\} \qquad (4)$$

с граничными условиями A и B, начальным распределением вероятностей $\mathbf{P}\{(s_1, s_2, \ldots, s_k); 0\}$ в Ω и нормировочным условием $\sum_{\Omega}\mathbf{P}\{(s_1, s_2, \ldots, s_k); t\} = 1$ $(t \geqslant 0)$. Число уравнений системы (4) равно числу неизвестных.

Из транзитивности рассматриваемого марковского процесса ([2], § 4; [1], гл. 6) следует существование и единственность финальных вероятностей $p(s_1, s_2, \ldots, s_k)$, которые не зависят от начального распределения вероятностей и удовлетворяют системе линейных однородных уравнений

$$\sum_{i=1}^{k}\lambda_i p(s_1,\ldots,s_i-1,\ldots,s_k)+\sum_{i=1}^{k}\frac{s_i+1}{\mu_i}p(s_1,\ldots,s_i+1,\ldots,s_k)-$$

$$-\Big(\sum_{i=1}^{k}{}'\lambda_i+\sum_{i=1}^{k}\frac{s_i}{\mu_i}\Big)p(s_1,\ldots,s_i,\ldots,s_k)=0 \qquad (5)$$

с граничными условиями A и B и нормировочным условием

$$\sum_{\Omega}p(s_1, s_2, \ldots, s_k) = 1. \qquad (6)$$

Непосредственной подстановкой легко проверить, что

$$p(s_1, s_2, \ldots, s_k) = p(0, 0, \ldots, 0)\prod_{i=1}^{k}\frac{(\lambda_i\mu_i)^{s_i}}{s_i!}, \quad (s_1, s_2, \ldots, s_k)\in\Omega, \qquad (7)$$

является решением системы уравнений (5) с граничными условиями A и B. Значение $p(0, 0, \ldots, 0)$ определяется из условия (6):

$$\frac{1}{p(0,0,\ldots,0)} = \sum_{\Omega}\prod_{i=1}^{k}\frac{(\lambda_i\mu_i)^{s_i}}{s_i!}. \qquad (8)$$

При $k = 1$ формулы (7) переходят в формулы Эрланга $(0 \leqslant s_1 \leqslant a_1)$.

4. Рассмотрим теперь случай $l \geqslant k$. В этом случае отказы возможны только за счет отсутствия свободных соединительных путей между коммутаторами первого и второго каскадов, так что вероятность отказа для вызова, поступившего на коммутатор i первого каскада, зависит только от числа занятых линий этого коммутатора и не зависит от числа занятых линий остальных коммутаторов первого каскада. Поэтому

$$\mathbf{P}\{(s_1, s_2, \ldots, s_k); t\} = \prod_{i=1}^{k}\mathbf{P}(s_i; t), \quad 0 \leqslant s_i \leqslant a_i, \quad i = 1, 2, \ldots, k,$$

где каждая из k взаимно независимых вероятностей $\mathbf{P}(s_i; t)$ имеет при $t \to \infty$ предельное распределение Эрланга, а финальные вероятности составного процесса определяются формулами (7) и (8) с тем отличием, что область Ω определяется только условием (1). Этот результат имеет место и при $l = 1$, если $m \geqslant \sum_{1}^{k} a_i$. Случай $1 < l < k$ в этой статье не рассматривается.

5. Введем случайную величину $\xi_t(s_1, s_2, \ldots, s_k)$ — время пребывания системы в состоянии $(s_1, s_2, \ldots, s_k)$ за промежуток времени t. Пусть $M_\gamma\xi_t(s_1, \ldots, s_k)$ — математическое ожидание случайной величины $\xi_t(s_1, \ldots, s_k)$ при условии, что в начальный момент времени система находилась в точке $\gamma \in \Omega$. Из транзитивности рассматриваемого марковского процесса следует ([2], § 4), что, независимо от начального состояния,

$$\lim_{t\to\infty}\frac{M_\gamma\,\xi_t(s_1,\ldots,s_k)}{t}=p(s_1,\ldots,s_k),\quad (s_1,\ldots,s_k)\in\Omega. \tag{9}$$

Эргодическая теорема (9) выясняет физический смысл финальных вероятностей $p(s_1,\ldots,s_k)$.

6. Выведем теперь формулы, позволяющие получить распределение вероятностей общего числа занятых линий. Рассмотрим сначала случай $l=1$, $m<\sum_1^k a_i$. Обозначим $s_1+s_2+\ldots+s_k=r$, $p(s_1+s_2+\ldots+s_k=r)=p_r$, $p(0,0,\ldots,0)=p_0$. Очевидно, что

$$p_r=p_0\sum_{\substack{s_1+\ldots+s_k=r\\0\leqslant s_i\leqslant a_i}}\prod_{i=1}^{k}\frac{(\lambda_i\mu_i)^{s_i}}{s_i!},\quad 0\leqslant r\leqslant m. \tag{10}$$

Если $\min\limits_{i=1,2,\ldots,k} n_i=a<m$, то при $0\leqslant r\leqslant a$ формула (10) упрощается:

$$p_r=\frac{\Lambda^r/r!}{\sum\limits_{r=0}^{a}\frac{\Lambda^r}{r!}+\sum\limits_{r=a+1}^{m}\sum\limits_{\substack{s_1+\ldots+s_k=r\\0\leqslant s_i\leqslant a_i}}\prod\limits_{i=1}^{k}\frac{(\lambda_i\mu_i)^{s_i}}{s_i!}}, \tag{11}$$

где $\Lambda=\sum_1^k\lambda_i\mu_i$. Из формулы (11) следует, что при $a\geqslant m$ формулы (10) и (11) переходят в формулы Эрланга полнодоступного пучка из m линий, на который поступает пуассоновский поток вызовов с интенсивностью $\sum_1^k\lambda_i$. Параметром формул Эрланга является Λ: $p_r=\frac{\Lambda^r}{r!}\Big/\sum_{r=0}^{m}\frac{\Lambda^r}{r!}$, $0\leqslant r\leqslant m$.

В случае $l=1$, $m\geqslant\sum_1^k a_i$, а также в случае $l\geqslant k$ для $p_r\left(0\leqslant r\leqslant\sum_1^k a_i\right)$ имеют место аналогичные формулы с тем отличием, что область Ω определяется только условием (1).

7. Будем говорить, что система в момент времени τ находится в состоянии α, если в этот момент заняты точно α из k коммутаторов первого каскада ($\alpha=0,1,\ldots,k$). В соответствии с этим множество Ω разлагается на сумму непересекающихся подмножеств T_α, которые допускают простую геометрическую интерпретацию.

Обозначим $w_\alpha=\sum_{T_\alpha}p(s_1,\ldots,s_k)$, $\sum_{\alpha=0}^{k}w_\alpha=1$. Здесь w_k — вероятность полной занятости системы, а w_0 — вероятность ее безотказной работы. Из эргодической теоремы следует, что при $t\to\infty$ и независимо от начального состояния w_α является пределом среднего относительного времени пребывания системы в состоянии α. Величину $\sum_{\alpha=1}^{k}\alpha w_\alpha$ можно считать показателем средней занятости системы.

Лаборатория по разработке научных
проблем проводной связи
Академии наук СССР

Поступило
15 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Колмогоров, Усп. матем. наук, в. 5, 5 (1938). [2] С. Х. Сираждинов, Предельные теоремы для однородных цепей Маркова, Ташкент, 1955. [3] В. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложения, М., 1952. [4] А. Я. Хинчин, Математические методы теории массового обслуживания, М., 1955. [5] The Life and Works of. A. K. Erlang, Trans. Dan. Acad. Techn. Sci., Copenhagen, № 2 (1948).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ и З. Г. ИСАЕВА

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКИСИ Δ^3-КАРЕНА

В сообщении по восстановлению окисей α-пинена и Δ^3-карена (1) были приведены лишь немногие предварительные данные о природе продуктов реакции восстановления окиси Δ^3-карена в присутствии Ni-Ренея. Было показано, что окись Δ^3-карена в этих условиях восстанавливается в спирт состава $C_{10}H_{18}O$, дающий кристаллические производные: 3,5-динитробензоат (т. пл. 131—132°) и кислый фталевый эфир (т. пл. 158—159°).

При более детальном изучении реакции гидрирования окиси Δ^3-карена над Ni-Ренея нами было найдено, что, кроме вышеупомянутого, образуются еще два продукта — спирты с той же общей формулой $C_{10}H_{18}O$.

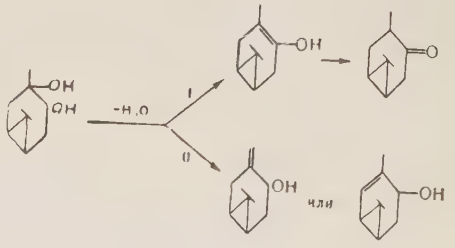
Как уже указывалось, первый спирт, по-видимому, идентичен *l*-каранолу-3, полученному Кучинским и Хабудзинским (2) при действии на окись Δ^3-карена порошкообразного натрия в бензоле и при восстановлении продукта изомеризации окиси Δ^3-карена *l*-каранона-3 натрием в этаноле.

Спирт из реакции восстановления *l*-каранона-3, подвергнутый авторами двухкратной очистке через *n*-нитробензоат и кислый фталевый эфир, имеет константы, очень близкие к таковым полученного нами спирта, очищенного через 3,5 динитробензоат.

Литературные данные: т. кип. 110°/20 мм, d_4^{20} 0,9516, n_D^{20} 1,4808, $[\alpha]_D = -67{,}1°$, кислый фталевый эфир, т. пл. 151,5° (2); т. кип. 106,5—107/13 мм, d_4^{20} 0,9520, n_D^{20} 1,4822, $[\alpha]_D = -70{,}05°$, кислый фталевый эфир, т. пл. 158—159° (1). Таким образом, спирты несколько различаются лишь по температуре плавления кислого фталевого эфира: нами получено кристаллическое производное с более высокой температурой плавления.

При окислении продукта гидрирования окиси Δ^3-карена над Ni-Ренея хромовым ангидридом в уксусной кислоте был получен кетон $C_{10}H_{16}O$, дающий с количественным выходом семикарбазон с т. пл. 201—202°.

По константам и температуре плавления семикарбазона кетон идентичен *l*-каранону-3 (2) — продукту изомеризации окиси Δ^3-карена натрием в бензоле. Константы кетона, очищенного нами через семикарбазон: т. кип. 81—83°/7,5 мм, n_D^{20} 1,4705, d_4^{20} 0,9467, $[\alpha]_D = -110{,}6°$. Константы *l*-каранона-3 (2): т. кип. 98—99°/19 мм, n_D^{20} 1,4703, d_4^{20} 0,9507, $[\alpha]_D = -140°$. Тот же кетон был получен нами с небольшим выходом по реакции дегидратации β-каренгликоля *n*-толуолсульфохлоридом в пиридине, изучение которой было предпринято несколько лет тому назад с целью выяснения направления реакции (I или II).



Для окончательной идентификации описываемого продукта гидрирования окиси Δ^3-карена над Ni-Ренея с *l*-каранолом-3, последний был получен нами действием натрия на окись Δ^3-карена в бензоле. При этом мы преследовали и другую цель; получение продукта изомеризации окиси натрием *l*-каранона-3 и изучение реакции восстановления его $LiAlH_4$.

Из спиртовых фракций были получены 3,5-динитробензоат *l*-каранола-3

с т. пл. 131—132° (из спирта) и кислый фталевый эфир, т. пл. 158—159°, которые не дали депрессии температуры плавления смешанных проб с соответствующими производными продукта гидрирования окиси Δ^3-карена над Ni-Ренея. Следовательно, одним из продуктов каталитического гидрирования окиси Δ^3-карена является *l*-каранол-3.

Среди продуктов реакции гидрирования нами был обнаружен в незначительных количествах и другой спирт $C_{10}H_{18}O$, дающий 3,5-динитробензоат с т. пл. 126—127° и *n*-нитробензоат, т. пл. 109—110°. По температуре плавления *n*-нитробензоата спирт оказался идентичным каранолу-4, образующемуся при действии натрия на окись Δ^3-карена в бензоле и впервые выделенному польскими авторами [2]. По их данным, каранол-4 не дает кислого фталевого эфира. Нам также не удалось получить его.

Казалось бы, каранол-4 легко можно было выделить из продуктов каталитического гидрирования окиси Δ^3-карена при обработке их фталевым ангидридом. Однако этот спирт не был выделен нами таким путем, вероятно, ввиду дегидратации его фталевым ангидридом, о чем может свидетельствовать образование в этой реакции небольших количеств фталевой кислоты. Кристаллические продукты оказались смесью производных двух спиртов. Был выделен кислый фталевый эфир *l*-каранола-3 с т. пл. 158—159° (86%) и кислый фталевый эфир с т. пл. 102—103,5°, $[\alpha]_D = -38{,}96°$ (с. 1,36 бензол) (14%), по анализу соответствующий спирту $C_{10}H_{18}O$. Последний не мог быть выделен в чистом виде омылением эфира ввиду его малых количеств.

Спирт может быть одним из четырех возможных стереоизомеров каранола-3. Естественно было ожидать образования двух из них при восстановлении *l*-каранона-3 $LiAlH_4$, так как по литературным данным [3, 4], циклические кетоны под действием $LiAlH_4$ дают смеси стереоизомерных спиртов с преобладанием термодинамически более устойчивых изомеров. Опыт показал, что *l*-каранон-3 в условиях этой реакции образует смесь двух стереоизомерных спиртов, состоящую на 75% из известного уже *l*-каранола-3 и 25% из спирта с константами: т. кип. 67,5—68°/3 мм, n_D^{20} 1,4826, d_4^{20} 0,9567, $[\alpha]_D = +43{,}57°$ (*c* 3,2, этанол); $MR_{найд}$ 45,93; $C_{10}H_{18}O$, 3-членное кольцо $MR_{выч}$ 46,20. Спирт дает 3,5-динитробензоат, т. пл. 103—104°, кислый фталевый эфир, т. пл. 114—115°, $[\alpha]_D = +40{,}46°$ (с 1,73, бензол). Окислением спирта хромовым ангидридом в уксусной кислоте получен исходный *l*-каранон-3, т. пл. семикарбазона 201—202°.

В связи с вышеизложенным нам казалось интересным изучить восстановление окиси Δ^3-карена $LiAlH_4$.

Согласно литературным данным о преимущественном разрыве окисного кольца у менее замещенного углеродного атома [5-8], в реакции восстановления окиси Δ^3-карена $LiAlH_4$ следовало бы ожидать образования в качестве главного продукта реакции стереоизомерных третичных спиртов. Нами было найдено, что единственным продуктом реакции является описанный польскими авторами [2] каранол-4, т. кип. 76—77°/7 мм, т. пл. 30—33°, $[\alpha]_D = +21{,}1°$ (с 2,8 этанол); выход 65,9%; т. пл. 3,5-динитробензоата 126—127° (из бензина, т. кип. 66—70°), т. пл. *n*-нитробензоата 109—110°. Оба эфира плавились без депрессии, температуры плавления при смешивании с соответствующими производными каранола-4, выделенного из продуктов каталитического гидрирования окиси Δ^3-карена.

Поступило
17 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. Г. Исаева, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН (в печати). [2] H. Kuczynski, L. Chabudzinski, Roczn. Chem., **29**, 437 (1955). [3] D. S. Noyce, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5743 (1950). [4] J. B. Umland, M. J. Jefrain, J. Am., Chem. Soc., **78**, 2788, (1956). [5] J. D. Billimoria, N. F. Maclagan, J. Chem. Soc., **1951**, 3067. [6] M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet, R. Lagdoun, C. R., **235**, 177 (1952). [7] M. Stoll, M. Hinder, Helv. Chim. Acta, **34**, 334 (1951). [8] M. Vilkas, G. Dupont, R. Dulou C. R., **242**, 1329 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ХИМИЯ

К. И. ИВАНОВ и Е. Д. ВИЛЯНСКАЯ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ АВТООКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С АЛКИЛЬНЫМИ И ПЕРЕКИСНЫМИ РАДИКАЛАМИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 27 XII 1957)

Ранее нами было экспериментально показано, что одни замедлители жидкофазного окисления нефтяных углеводородов молекулярным кислородом способны тормозить окислительный процесс только в случае добавления их к окисляемому веществу (белому маслу) до начала реакции, другие — и при введении их на различных стадиях развития процесса. Было предположено, что замедлители I группы способны связывать активные частицы, начинающие цепную реакцию (главным образом, углеводородные радикалы $R^{\cdot}$); замедлители же II группы взаимодействуют с перекисными соединениями, возникающими в стадии инициирования (гидроперекиси ROOH) и в стадии развития реакции (ROOH и перекисные радикалы $RO_2^{\cdot}$), давая неактивные продукты ([1]). Эти предположения подтверждались отсутствием взаимодействия замедлителей I группы с гидроперекисями углеводородов ([2]) и отсутствием влияния их на термическое разложение гидроперекисей в растворах, в то время как антиокислители II группы резко его ускоряли ([1]).

Позже было найдено, что существует III группа замедлителей, задерживающих, как и представители I и II групп, автоокисление углеводородов при добавлении их в систему до начала реакции, но способных, в отличие от ингибиторов II группы, останавливать развивающийся (неингибированный) процесс только в его автокаталитической стадии. Была отмечена некоторая общность химической структуры замедлителей каждой группы и предложена классификация антиокислителей по кинетическим признакам ([3]).

С целью получения более полного экспериментального подтверждения изложенных представлений о природе действия антиокислителей I и II групп и объяснения особенностей действия замедлителей III группы были предприняты опыты непосредственного введения в окисляющееся белое масло алкильных ($R^{\cdot}$) и перекисных ($RO_2^{\cdot}$) радикалов и изучения влияния их на активность антиокислителей I, II и III групп на различных стадиях окисления масла. Антиокислителем I группы служил *n*-оксидифениламин, II группы—4,4′-диаминодифенилдисульфид и III группы — 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (янол), добавлявшиеся первые два в количестве 0,1 ммоля, третий — 1 ммоля на 100 г масла. В качестве источника углеводородных радикалов $R^{\cdot}$ мы воспользовались перекисью ацетила, легко распадающейся при нагревании ее растворов, как показал Караш ([4]), с образованием главным образом CO_2 и радикалов $^{\cdot}CH_3$ по уравнению

$$CH_3\cdot\left|\begin{matrix}O\\\|\\C-O\end{matrix}\right|\left|\begin{matrix}O\\\|\\O-C\end{matrix}\right|\cdot CH_3 \rightarrow 2CHO_2 + 2^{\cdot}CH_3$$

Перекисные радикалы $RO_2^{\cdot}$ получались при взаимодействии гидроперекиси кумола с нафтенатом Co, протекающем, по Карашу ([5]), согласно схеме $C_6H_5C(CH_3)_2OOH + Co^{+++} \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OO^{\cdot} + H^{+} + Co^{++}$. Перекись ацетила добавлялась (в виде ее 2% раствора в петролейном эфире) в количестве 0,03 вес. % перекиси на масло, гидроперекись кумола 0,3%, нафтенат Co 0,01%. Исходное белое масло (ρ_4^{20} 0,8814) подвергалось непосредственно перед опытом доочистке ([1], [3]). Окисление масла (30 г) велось при 117° барботированием кислородом в стеклянном приборе, описанном ранее ([1]), в отсутствие металлов. Источники радикалов, когда они добавлялись до начала опыта, вводились в масло перед пуском O_2, когда оно принимало темпера-

туру опыта (антиокислители в этом случае растворялись в масле заранее).

Результаты первой серии опытов (рис. 1) показывают, что введение радикалов $^{\cdot}CH_3$ в стадии инициирования реакции резко ускоряет окисление

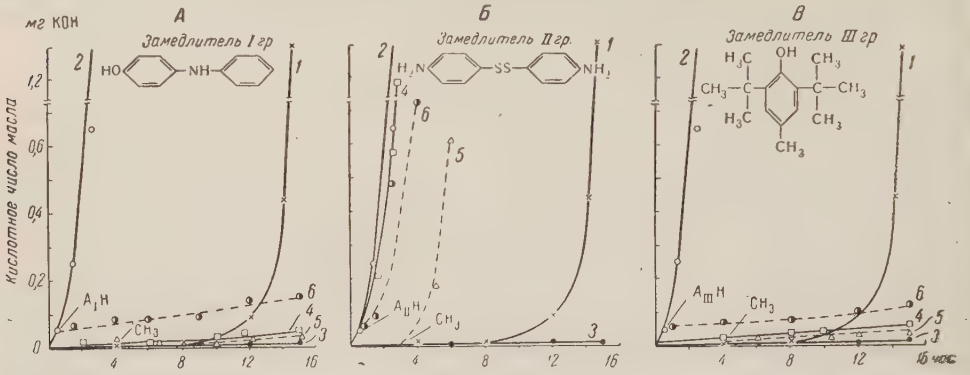


Рис. 1. Влияние добавки источника образования радикалов $^{\cdot}CH_3$ на окисляемость (рост кислотного числа) неингибированного и ингибированного белого масла на различных стадиях окислительного процесса. *1* — неингибированное масло; *2* — неингибированное масло, содержащее источник образования радикалов, добавленный до начала опыта; *3* — масло с антиокислителем, добавленным до начала опыта; *4* — масло, содержащее антиокислитель и источник радикалов, добавленные до начала опыта; *5* — ингибированное масло после вброса источника радикалов в ходе опыта (момент вброса обозначен стрелкой); *6* — неингибированное масло, содержащее источник образования радикалов после вброса антиокислителя в ходе опыта

неингибированного масла, практически устраняя индукционный период процесса (кривые *1* и *2*, рис. 1). Замедлители I и III групп тормозят в присутствии добавленных радикалов $^{\cdot}CH_3$ начало окисления масла, в то время как замедлитель II группы не в состоянии этого сделать (кривые *4*, рис. 1). Последний также теряет свое стабилизирующее действие при введении в ингибированное им масло алкильных радикалов после начала опыта, тогда как замедлители I и III групп полностью предохраняют в этих условиях масло от окисления (кривые *5*, рис. 1). При вбросе антиокислителей в окисляющееся под влиянием добавленных радикалов $^{\cdot}CH_3$ (неингибированное) масло, замедлители I и III групп опять-таки, в отличие от представителя II группы, полностью останавливают процесс (кривые *6*, рис. 1).

Те же результаты дали три испытанные антиокислителя в тех же условиях, когда источником радикалов служил тетраэтилсвинец, добавлявшийся (в растворе масла) в количестве 0,03%.

Во второй серии опытов исследовалось в аналогичных условиях взаимодействие тех же антиокислителей с перекисными радикалами $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2OO^{\cdot}$. Из полученных результатов, приведенных на рис. 2, следует, что введение перекисных радикалов в стадии инициирования реакции также необычайно сильно ускоряет процесс окисления масла (проверочные опыты показали, что нафтенат Со и гидроперекись кумола по отдельности дают меньшее ускорение). Антиокислители II и III групп сохраняют свое тормозящее действие при вводе радикалов $RO_2^{\cdot}$ как до, так и после начала окисления (в первом случае янол, правда, только устраняет ускоряющий эффект внесенных радикалов), а также при вбросе этих ингибиторов в окисляющееся под влиянием введенных радикалов масло (рис. 2, *Б* и *В*). Антиокислитель I группы не останавливает реакцию при внесении радикалов $RO_2^{\cdot}$ ни до, ни после начала опыта. Вброс его в окисляющееся под воздействием добавленных радикалов $RO_2^{\cdot}$ масло также не задерживает реакции (рис. 2*А*).

Таким образом, результаты испытания влияния радикалов $R^{\cdot}$ и $RO_2^{\cdot}$ на окисление ингибированного масла показало, что при воздействии алкильных радикалов замедлители I и III групп сохраняют свое тормозящее влияние, что подтверждает их способность взаимодействовать с этими радика-

лами в тот момент, когда они появляются, т. е. в стадии инициирования цепной реакции (с образованием неактивных радикалов, не способных продолжать цепь). Отсюда можно представить, почему действие замедлителей I группы ограничивается периодом инициирования реакции. Они не в со-

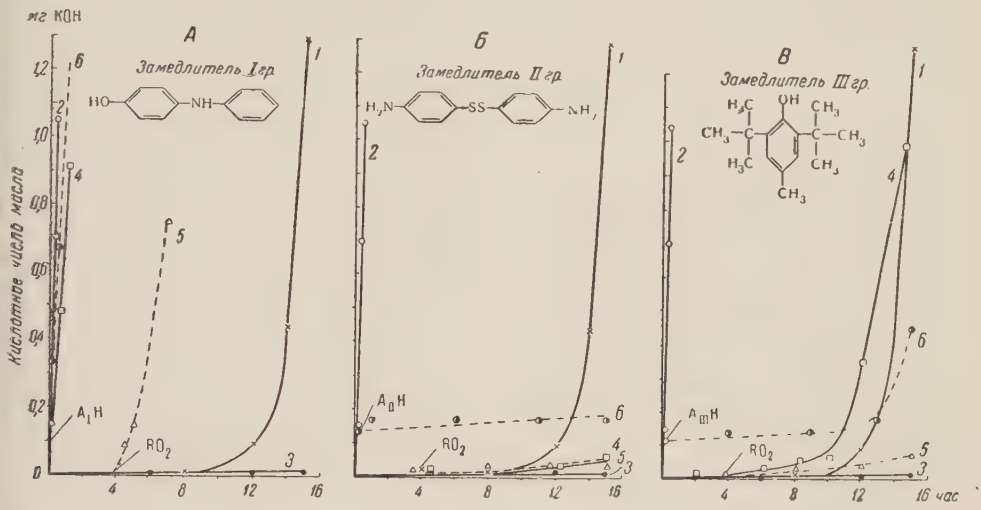
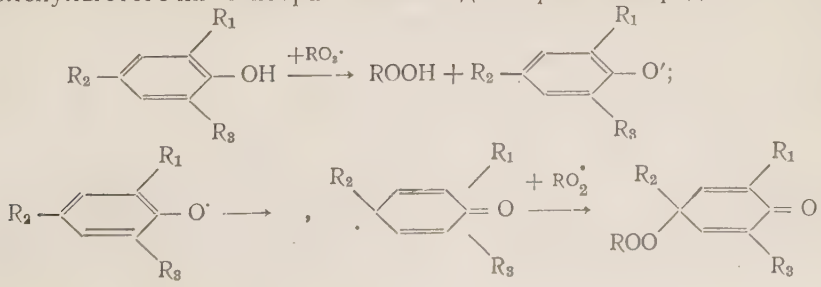


Рис. 2. Влияние добавки источника образования радикалов RO_2 на окисляемость неингибированного и ингибированного белого масла на различных стадиях окислительного процесса. Обозначения кривых те же, что на рис. 1

стоянии останавливать процесс в стадии его развития, поскольку не реагируют ни с радикалами $RO_2^{\cdot}$, ведущими цепь (рис. 2), ни с гидроперекисями ([2]), обусловливающими ее разветвление.

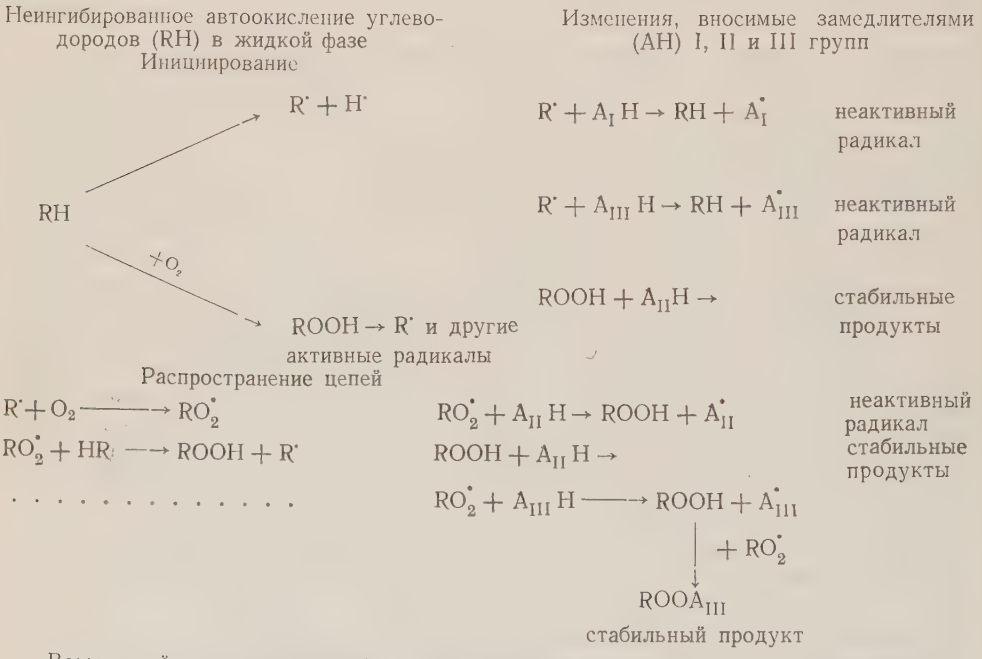
Допуская, что стадия инициирования окислительного процесса включает, помимо диссоциации молекулы исходного углеводорода RH на свободные радикалы (т. е. реакции, не нуждающейся в кислороде), также прямую реакцию ее с молекулярным O_2 ([6а,9]) с возникновением свободных же радикалов непосредственно или (вероятнее всего) с промежуточным образованием перекисного соединения ($RH \cdot O_2$ или ROOH по Баху), можно полагать, что замедлители II группы тормозят процесс в стадии инициирования, взаимодействуя с этими перекисями ([2]) с появлением стабильных продуктов, и останавливают уже начавшуюся и сильно разогнанную реакцию благодаря своей доказанной выше способности реагировать с перекисными радикалами $RO_2^{\cdot}$, а также образуемыми в этой фазе (вторично) гидроперекисями ROOH с появлением стабильных продуктов.

Механизм задержки замедлителями III группы процесса окисления в стадии инициирования — тот же, что и для I группы, — связывание, как это было показано выше, алкильных радикалов, начинающих цепь. Автокаталитическую стадию начавшегося процесса они тормозят, реагируя, с перекисным радикалом $RO_2^{\cdot}$. Химический механизм этого взаимодействия выясненный сейчас на примере янола ([7,8]), подтверждает способность одной молекулы этого ингибитора связывать два перекисных радикала по схеме:



Потеря тормозящего действия антиокислителями III группы при вбросе их в систему на более поздней стадии реакции ([3]) обусловлена неспособностью их (в отличие от замедлителей II группы) активно реагировать с гидроперекисями, которые в этой стадии реакции накапливаются и, разлагаясь частично цепным путем, вызывают разветвление реакционной цепи ([6б]). Подтверждением того, что замедлители III группы реагируют в ходе окислительного процесса не с гидроперекисями, а с перекисными радикалами, служат результаты следующих опытов, проведенных в нашей лаборатории В. К. Савиновой и В. П. Жаховской. Гидроперекись кумола (5 г) в растворе этилбензола (60 мл) нагревалась на масляной бане (170°): 1) в чистом виде, 2) в присутствии янола (10 г), 3) в присутствии янола (7 г) и нафтената Со (0,2 г). В 1-м опыте гидроперекись разрушалась на 86% за 10,5 час., во 2-м — за это же время на 70%, и в остатке было найдено 7,5 г янола (т. пл. 67°, идентифицирован т. пл. смешанной пробы), в 3-м — за 3 часа гидроперекись разложилась на 95%, в остатке янол не был обнаружен, а найдены только 4 г диметилфенилкарбинола (т. пл. 29°, идентифицирован т. пл. смешанной пробы) и неизвестный кристаллический продукт с т. пл. 180° (проверочный опыт, проведенный в тех же условиях, показал, что янол с нафтенатом Со в отсутствие гидроперекиси не реагирует).

Изложенный экспериментальный материал позволяет предположить, что начальные стадии процесса окисления углеводородов, ингибированного различно действующими замедлителями, развиваются по следующей схеме:



Всесоюзный теплотехнический научно-исследовательский институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило 20 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. Иванов, Е. Вилянская, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 260. [2] К. Иванов, В. Савинова, там же, 1955, стр. 250. [3] К. Иванов, Е. Вилянская, Хим. и технол. топлива и масел, № 4, 11 (1957). [4] M. Kharasch et al., J. Org. Chem., **10**, 386 (1945). [5] M. Kharasch et al., J. Org. Chem., **17**, 207 (1952). [6] Н. Семенов, а) О некоторых вопросах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, 1954, стр. 150, 242: б) ЖФХ, **4**, 4 (1933). [7] T. Campbell, G. Coppinger, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1469 (1952). [8] C. Boozer et al., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3233 (1955). [9] Б. Долгоплоск и др., Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 315

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ХИМИЯ

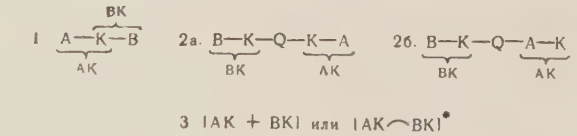
В. А. ИЗМАИЛЬСКИЙ и Л. Д. ВИШНЕВСКИЙ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ 9-(*n*-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)-АКРИДИНА С 10-ЭТИЛ-9(β-КАРБОМЕТОКСИ-ЭТИЛ)-АКРИДИНИЙИОДИДОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 15 III 1958)

Общепринятым является положение, что для батохромного смещения окраски необходимо наличие непрерывной конъюгированной системы К между взаимодействующими хромофорными компонентами—электронофильными (В) и электронодонорными (А) (эндомолекулярное сопряжение хромофоров, «оптическая конъюгация» (1)). В и А вместе с К образуют обобщенную π-электронную систему — кохромофор (1) (схема 1) (3).

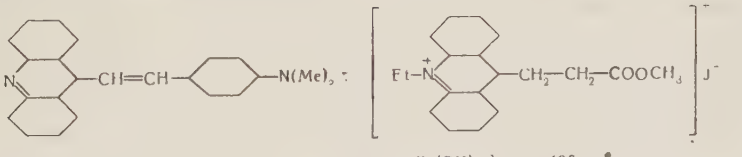
Глубокую окраску могут иметь и соединения с изолированными хромофорными системами АК и ВК, отделенными группой, прерывающей сопряжение (2,3) при условии наличия сильных электронодонорных АК и сильных электронофильных (ВК) систем (схемы 2а или 2б). В этом случае глубокая окраска связана с экзомолекулярным сопряжением, т. е. непосредственным взаимодействием систем АК и ВК внешним полем между молекулами*, возникающим в твердом состоянии в кристалле, в плаве, а также в концентрированных растворах при концентрации порядка 10^{-2} и выше. Отсюда возникло третье направление в наших исследованиях: изучение спектров молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа 3, т. е. построенных из сильных электронодонорных (АК) и сильных электронофильных (ВК) хромофорных систем (3,4). Систематически изучаются молекулярные комплексы с компонентой ВК, содержащей сильную электронофильную имониевую группу $C = N^+$ с применением пиридиниевых, хинолиниевых солей (5,6) и акридиниевых солей (7).



3 |АК + ВК| или |АК⌒ВК|*

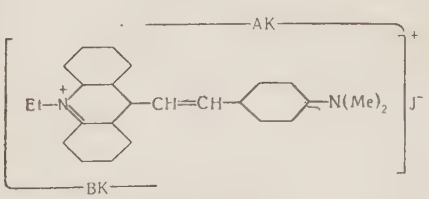
* Дуга ⌒ символ сопряжения, обозначает частичную π-связь, в данном случае экзо-р-связь (3).

Мы применили в качестве компоненты АК 9-(*n*-диметиламиностирил)-акридин (I), содержащий $A = N(CH_3)_2$ и в качестве электронофильной компоненты ВК этилйодид метилового эфира 9-акридинпропионовой кислоты (10-этил-9-[β-карбометокси-этил]-акридинийиодид) (II). Замена CH_3-группы в йодэтилате 9-метилакридина (7) группой $CH_2CH_2COOCH_3$ имела целью повысить растворимость.



I (АК) $\lambda_{макс}$ =434 мμ*

II (ВК) $\lambda_{макс}$ =406 мμ*



|(I) + (II)|

III |АК⌒ВК| для раствора 3АК · 1ВК
λ ..=616 мμ

IV B—K—A $\lambda_{макс}$ =616 мμ

* Me обозначает CH_3, Et обозначает C_2H_5.

* В особых случаях экзовзаимодействие внешним полем в соединениях типа 2 может иметь место и внутри молекулы в результате загибания цепи (3, 4).

При молярном соотношении компонент 1АК : 1ВК и $c = 10^{-5}$ окраска раствора бледно-желтая. Кривая поглощения указывает на полную диссоциацию комплекса (№№ 11, 14, рис. 1, табл. 1). Однако уже при $c = 2 \cdot 10^{-5}$ (№10) обнаруживается образование комплекса в появлении не-

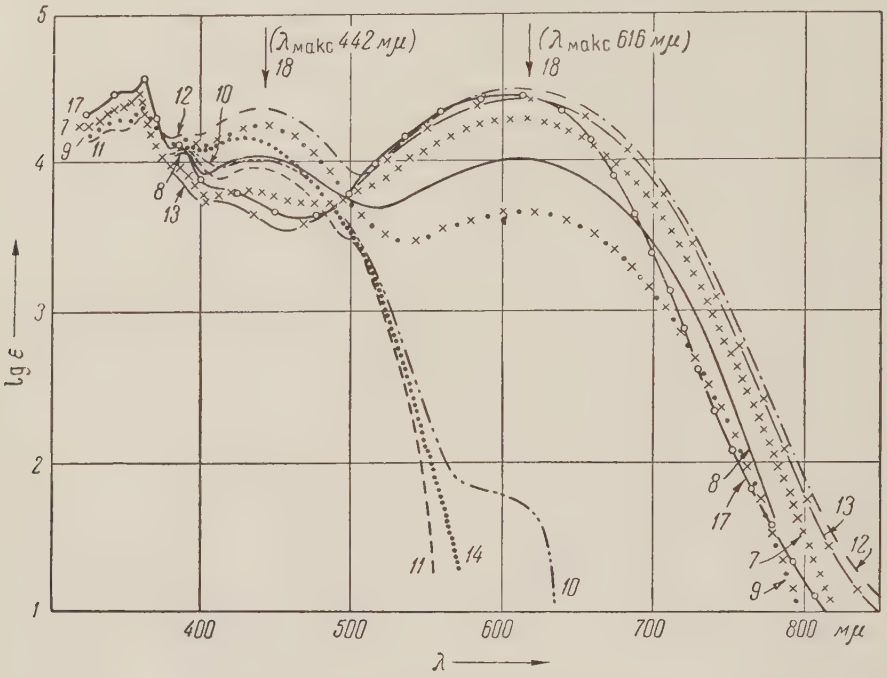


Рис. 1. Спектры поглощения молекулярных комплексов из 9-(*n*-диметиламиностирил)-акридина и 10-этил-9-(3-карбометокси-этил)-акридиний йодида. Номера кривых соответствуют номерам растворов в табл. 1. Построение кривых №№ 8, 10, 12, 13, 14 начато с 380 мμ ввиду перекрытия их с другими кривыми.

большой ступени около 570 мμ ($\varepsilon_{макс} \sim 75$). При $c = 5 \cdot 10^{-5}$ полоса уже хорошо образована: (№ 9, табл. 1, рис. 1, №№ 9, 10) (окраска раствора желто-зеленая). При дальнейшем повышении концентрации до 10^{-4} и 10^{-3} окраска углубляется до темно-синей и $\varepsilon_{макс}$ возрастает до 18 930 (№№ 8, 7, табл. 1, рис. 1). Это указывает на сдвиг равновесия АК + ВК $\rightleftarrows$ [АК⁀ВК]$^+$ в сторону комплекса по отношению к $\lambda_{макс}$, вычисленной для суммы компонент (№ 14, табл. 1, рис. 1) $\Delta\lambda = +161$ мμ. Равновесие в сторону комплекса может быть сдвинуто применением избытка одной из компонент 3АК : 1ВК или 1АК : 3ВК * (№№ 12, 13); $\lambda_{макс}$ до 616 мμ ($\Delta\lambda = +12$ мμ, $\varepsilon_{макс}$ 30340 (№13). Особый теоретический интерес представляет сопоставление спектров поглощения молекулярных комплексов акридиновых соединений типа 3 (III) со спектрами соответствующих соединений с сопряженным строением типа 1 (IV). Для растворов комплекса [АК + ВК] (III) (табл. 1, №№ 12, 13; рис. 1) $\lambda_{макс}$ 616 мμ совпадает с $\lambda_{макс}$ красителя с конъюгированной системой В — К — А (IV), содержащей сходно построенные системы АК и ВК (I, II) в наложенном друг на друга положении. Сходство настолько поразительно, что возникает вопрос, не является ли $\lambda_{макс}$ 616 мμ для раствора комплекса [АК + ВК] следствием алкоголиза акридиниевой соли, с последующим соединением HJ к АК (1) (см. № 19, табл. 1). Однако против гипотезы гидролиза говорят следующие факты:

1. Прямая зависимость коэффициента поглощения в области 604—616 мμ от концентрации и исчезновение поглощения в этой области при разбавлении

* Был использован дифференциальный метод спектроскопирования ([4], [6]). При избытке одной из компонент (*n* молей: 1) для спектра сравнения применялся раствор, содержащий *n* — 1 молей в 1 л компоненты, взятой в избытке.

Таблица 1*

Сопоставление спектров поглощения АК [I] и ВК [II] со спектрами молекулярного комплекса [АК⌒ВК] (III) и красителя В — К — А (IV)

№ раствора	Строение	Соотношение, мол.	c, $\frac{ммол}{л}$	Полосы поглощения красителя и комплекса			Полосы поглощения компонент	
				$\lambda_{макс.}$ мμ	$\varepsilon_{макс}$	ε, % к № 12	$\lambda_{макс}$, мμ	$\varepsilon_{макс}$
1	10-этил-9-(β-карбометокси-этил)-акридиний-йодид	(I) ВК	10^{-3}				406	3 930
							386	5 750
2	То же	(I) ВК	10^{-4}				384	7 760
3	» »	(I) ВК	10^{-5}				384	9 800
4	9-(*n*-Me_2-N-стирил)-акридин	(II) АК	10^{-3}				434	12 500
5	То же	(II) АК	10^{-4}				435	10 890
6	» »	(II) АК	10^{-5}				436	9 960
7	[АК + ВК]	1 АК : 1 ВК	10^{-3}	605	18 930	62,4	430	6 240
8	То же	1 АК : 1 ВК	10^{-4}	604	10 350	34,1	442	10 700
9	» »	1 АК : 1 ВК	$5 \cdot 10^{-5}$	604	4 660	15,3	436	17 120
10	» »	1 АК : 1 ВК	$2 \cdot 10^{-5}$	570	75	0,2	440	10 580
							387	12 750
11	» »	1 АК : 1 ВК	10^{-5}	нет	0	0	440	8 910
							384	12 260
12	[АК + ВК] в избытке АК	3АК : 1ВК	10^{-3}	616	30 340	100	438	22 380
13	[АК + ВК] в избытке ВК	1 АК : 3ВК	10^{-3}	616	25 970	85,6	412	5 750
14	[АК + ВК] вычислено	1 АК : 1 ВК	10^{-3}				434	14 390
15	То же	1 АК : 1 ВК	10^{-4}				435	11 250
16	» »	1 АК : 1 ВК	10^{-5}				436	10 000
17	[АК + ВК] в хлороформе	1 АК : 1 ВК	10^{-3}	605	27 770	91,5	384	13 200
18	10-этил-9-(*n*-Me_2N-стирил)-акридиний-йодид	(IV)	10^{-3}	616			442	
19	9-(*n*-Me_2N-стирил)-акридин в 0,01 N HCl	[АК·H]+Cl	10^{-3}	614	29 810	98,2	358	20 940

* №№ 1—16, 18, 19 в этаноле 96%; спектры поглощения №№ 4, 5, 14, 15, 18, 19 приводятся по данным В. А. Измаильского и С. В. Дмитриенко ([7]).

до $c = 10^{-5}$. В табл. 1 приведены величины $\varepsilon_{макс}$ в процентах по отношению к раствору № 12, принятому за 100 (№№ 7—13).

2. Полное исчезновение окраски при добавлении к спиртовому раствору 2—3 капель воды (разрушение комплекса).

3. В хлороформе*, где алкоголиз невозможен, имеется более полное комплексообразование, чем в спирте: раствор при $c = 10^{-3}$ имеет глубокий синий цвет, и полоса при 605 мμ обладает значительно большей интенсивностью, чем в спирте при тех же условиях (№№ 17 и 7). То, что здесь дело не в гидролизе и образовании соли с АК (I), показывает также некоторое отличие от №№ 12, 13 и 7 в ходе кривой № 17 в области 700—800 мμ.

4. На наличие равновесия $[АК + ВК] \rightleftarrows [АК⌒ВК]$ указывает пересечение в одной точке спектральных кривых при падении концентрации от $c = 5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} растворов в спирте (№№ 7—10), в хлороформе (№ 17). При возрастании $\varepsilon_{макс}$ в области 495—650 мμ $\varepsilon_{макс}$ в области 400—495 мμ снижается.

5. Образование окрашенных комплексов из хинолиниевых солей наблюдалось также с дифениламином ([3,5,9]), с *n*-аминоацетанилидом ([5]).

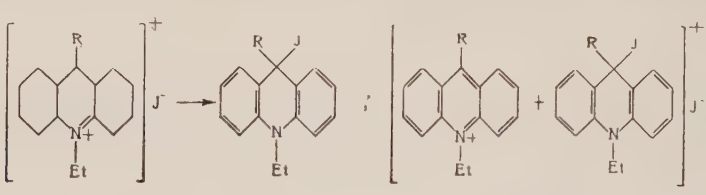
Возможность переэтерификации также приходится отбросить, учитывая, что: 1) растворы компонент АК и ВК готовились отдельно и после их смеше-

* Обработан содой, промыт водой, высушен над поташем и перегнан.

ния перед спектроскопированием нагреванию не подвергались и 2) обе компоненты являются акридиновыми соединениями.

В то время как для комплекса 1-этилхинолинийиодида с 4-(*n*-Me_2N-стирил)-хинолином при соотношении компонент 1 : 1 при $C = 10^{-3}$ комплексообразование отсутствовало ([6]), образование комплекса у акридиновых компонент (I) и (II) обнаруживается уже при $c = 2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$ (табл. 1, рис. 1). Способность к комплексообразованию связана с протяженностью и площадью π-электронной системы плоской молекулы и возрастает в порядке: производные пиридина ([5]) < хинолина ([5]) < акридина ([7]). Это может рассматриваться как подтверждение гипотезы, что комплексообразование осуществляется в результате слоистой ассоциации плоских молекул при помощи частичной электронной связи, экзо-ρ-связи, действующей перпендикулярно плоскости молекул вдоль оси π-электронного облака («комплексное сопряжение», «комплексная мезомерия») ([2,3,5,6,10]). Поразительное сходство спектра молекулярного комплекса (III) типа [АК + ВК] со спектром системы В — К — А в красителе (IV) мы объясняем тем, что смещение заряда в комплексе при возбуждении системы комплекса светом происходит вдоль π-электронной системы компоненты АК. По-видимому, это связано с тем, что электронодонорная система при комплексообразовании приобрела частичный (+) заряд и что вследствие слоистой структуры комплекса вектор электронного смещения лежит в плоскости компоненты АК (I).

В связи с изложенным, на основании ([8]) и исследований молекулярных комплексов хинолиниевых ([3,5,6]) и акридиниевых солей ([7]) с компонентами типа АК мы выдвигаем гипотезу, что батохромный эффект при повышении концентрации акридиний иодида (см. 1—3, табл. 1), особенно для растворов в хлороформе, связан с образованием молекулярного комплекса (VII) типа



V (ВК) VI (АК') VII (ВК + АК')

[АК'+ ВК] (ВК — акридиниевая соль (V), а АК' — ее псевдосольформа (VI)).

10-этил-9-(β-карбометокси-этил)-акридиний иодид (II). Из этилового спирта иглы коричневого цвета, т. пл. 198—199°.

Найдено %: N 3,58; 3,60
$C_{19}H_{20}O_2NJ$. Вычислено %: N 3,33

9-(*n*-Me_2N-стирил)-акридин (I). Т. пл. 248° ([7]).

10-этил-9-(*n*-диметиламиностирил)-акридиний иодид. Вещество синего цвета (из спирта, т. пл. 310° ([7])).

Московский городской педагогический
институт им. В. П. Потемкина

Поступило
13 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Измаильский, Хим. наука и промышл., **3**, 233 (1958). [2] В. А. Измаильский, Тр. 4 совещ. по анилино-красочной химии и технике 14.X.1939, Изд. АН СССР, 1940, стр. 41; ДАН, **26**, 906 (1940). [3] В. А. Измаильский, Тр. 8 совещ. по анилино-красочной химии и технике, 8—11 XII 1947. Изд. АН СССР, 1950, стр. 87. [4] В. А. Измаильский, А. Н. Гусева, ЖОХ, **24**, 1402 (1954); В. А. Измаильский, А. Н. Гусева, Е. С. Соловьева, ЖОХ, **26**, 1766 (1956). [5] В. А. Измаильский, П. А. Солодков, ДАН, **60**, № 4, 587 (1948). [6] В. А. Измаильский, П. А. Солодков, ДАН, **75**, № 3, 391 (1950); **91**, № 5, 1119 (1953). [7] С. В. Дмитриенко, Диссертация, М., 1958. [8] В. А. Измаильский, ЖРХО, **52**, 290, 303 (1920). [9] А. Ф. Вомпе, ДАН, **60**, № 5, 803 (1948). [10] В. А. Измаильский, Д. К. Сурков, ЖОХ, **13**, 348, 834 1943). [11] H. Jenson L. Howland, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1988 (1926). [12] L. Volpi, Gaz Chim. Ital., **22**, 11, 552 (1892). [13] C. Schenk, Ber., **39**, 2425 (1906).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ХИМИЯ

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и Ю. В. МНЮХ

ТРИКЛИННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИТЕНА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 1 III 1958)

1. Молекулы парафинового типа могут кристаллизоваться в одной из трех модификаций — триклинной (Т), моноклинной (М) или ромбической (R) ([1]). Экспериментально обнаружено две из них ([2,3]). Триклинные подъячейки найдены у нормальных парафинов с четным числом атомов углерода от C_{18} до C_{26} и у некоторых нормальных жирных кислот, ромбические — у политена, у нечетных *н*-парафинов, у четных н-парафинов от C_{28} и выше, у некоторых нормальных жирных кислот и др. Вещества с моноклинными подъячейками пока не были найдены, что легко объяснимо, так как упаковка этого типа низкосимметрична и менее плотна, чем обе предыдущие.

Различие в свободной энергии между упаковками R и T невелико. Это следует хотя бы из того обстоятельства, что несколько процентов примесей соседних гомологов переводит триклинную структуру *н*-парафина в ромбическую. Наибольшей плотностью из всех возможных типов упаковок обладает упаковка в Т-подъячейку, однако R-подъячейка более высокосимметрична. На основе анализа упаковки длинноцепочечных молекул ранее было указано вероятное существование триклинной модификации политена ([4]).

2. Поскольку Т-подъячейка обладает высокой плотностью упаковки молекул, можно было предполагать, что она может осуществляться только в наиболее совершенных со структурной точки зрения образцах политена, т. е. наиболее чистых и обладающих минимальным количеством боковых ответвлений. Поэтому объектами исследования явились: политен низкого давления (представленный В. Кабановым), политен, полученный при давлении 100 атм с трибутилбором в качестве катализатора (предоставленный Г. С. Колесниковым и Т. А. Соболевой) и политен, синтезированный из диазометана (предоставленный В. А. Сергеевым).

Рентгенограммы порошкового типа, полученные при использовании монохроматизированного отражением от кристалла CuK_α-излучения, показали, что исследуемые образцы политена обладали картиной, характерной для двухфазной системы R+T. Триклинная модификация присутствовала в меньшем количестве, чем ромбическая, что следовало из сравнения интенсивностей отражений. Аналогичную двухфазную картину мы наблюдали раньше при исследовании диаграмм состояния *н*-парафинов ([5]).

На рис. 1 приведены для сравнения обе рентгенограммы. Измерение межплоскостных расстояний и сравнение интенсивностей окончательно подтвердило существование в обычных условиях триклинной модификации политена. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

Сопоставление рентгенограмм различных образцов политена показывает, что отражения, соответствующие триклинной модификации политена, относительно более интенсивны в тех случаях, когда кристаллическая картина в целом обладает более высоким совершенством (большое число четких линий, отсутствие аморфного рассеяния).

Наконец, сопоставим наши данные с данными рентгеновского исследования *н*-парафина C_{30} под высоким давлением (С. С. Кабалкина и Л. Ф. Верe-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния для наиболее интенсивных отражений

Модификация	Межплоскостные расстояния, Å				
T-подъячейка $н$-C_{20}	4,54		3,79	3,58; 3,46	2,58
R-подъячейка $н$-C_{30}		4,12 (110)	3,73 (200)		
Политен (R + T) низкого давления	4,55 (T)	4,12 (R)	3,71 (R)	3,47* (T)	2,58 (T)
Политен из диазометана (R + T)	4,55 (T)	4,14 (R)	3,72 (R)	3,53* (T)	2,58 (T)
$н$-C_{30} под высоким давлением (R+T)	4,39 (T)	3,98 (R)	3,58 (R)		

Примечание. Межплоскостные расстояния, отмеченные звездочкой, измерены приближенно из-за близости интенсивного отражения (200), принадлежащего R-ячейке.

щагин, личное сообщение). У $н$-C_{30} под высоким давлением также обнаруживается появление, наряду с ромбической, другой фазы (см. табл. 1). Поскольку под высоким давлением кристаллическая решетка сжимается, межплоскостные расстояния уменьшаются на ~3%. Умножив их на соответствующий коэффициент, получим $d_1 = 4{,}55$ Å; $d_2 = 4{,}12$ Å; $d_3 = 3{,}71$ Å. В то время как d_2 и d_3 принадлежат R-подъячейке, d_1 совпадает с межплоскостным расстоянием самого сильного отражения триклинной модификации парафинов и политена.

Характер расположения молекул рассматриваемого типа в триклинной подъячейке установлен нами ранее ([1,6]). Можно полагать, что упаковка триклинного политена не отличается от боковой упаковки молекулярных цепей в триклинных $н$-парафинах.

Таким образом, настоящей работой подтверждается предсказание о существовании триклинной модификации политена, сделанное нами ранее*.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Китайгородский, Кристаллография, 2, 646 (1957). [2] C. W. Bunn, Trans. Farad. Soc., 35, 482 (1939). [3] A. Müller, K. Lonsdale, Acta Cryst., 1, 129 (1948). [4] А. И. Китайгородский, Кристаллография, 2, 456 (1957). [5] А. И. Китайгородский, Ю. В. Мнюх, Н. А. Нечитайло, Кристаллография, № 3 (1958). [6] А. И. Китайгородский, Ю. В. Мнюх, Изв. АН СССР, ОХН, 1958 (в печати).

* Когда эта статья была уже набрана, мы имели возможность ознакомиться с работой P. W. Teare, D. R. Holmes, J. Polymer Sci., 24, 496 (1957). Авторы также экспериментально обнаружили триклинную модификацию политена. Вывод, сделанный на основании теории упаковки цепочечных молекул, получил новое независимое доказательство.

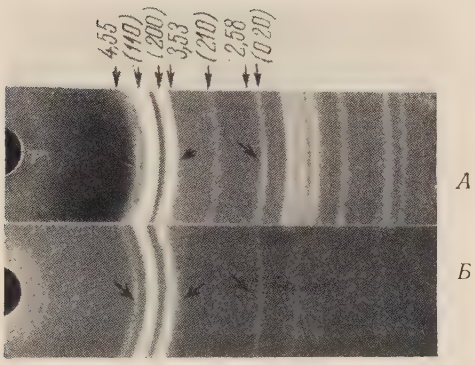


Рис. 1. *А* — Одна из рентгенограмм политена, содержащего как ромбическую, так и триклинную модификацию. (Линии R-ячейки проиндицированы, для линий Т-ячейки (на снимках они отмечены стрелками) указаны межплоскостные расстояния). *Б* — Рентгенограмма 94% C_{18} + 6% C_{19} (приведена для сравнения). Двухфазная область R + T

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ХИМИЯ

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, Л. С. ШИЛОВЦЕВА
и З. А. БЕЙНОРАВИЧУТЕ

СИНТЕЗ МЕТИЛФЕРРОЦЕНА

В последнее время описаны разнообразные моно- и диалкилферроцены, полученные прямым алкилированием ферроцена в присутствии хлористого алюминия ([1–4]) или восстановлением соответствующих кетонов ([5]) и кислот ([6]).

В настоящей работе мы осуществили синтез метилферроцена двумя путями: восстановлением алюмогидридом лития метилового эфира ферроценкарбоновой кислоты (выход 83%) и восстановлением амальгамой натрия йодметилата N₁N-диметиламинометилферроцена (выход 94%). В последнем случае в качестве побочного продукта реакции образуется в небольшом количестве простой эфир ферроценилкарбинола: $(C_5H_5FeC_5H_4CH_2)_2O$.

Экспериментальная часть

Получение метилферроцена из йодметилата N₁N-диметиламинометилферроцена*. Профильтрованный раствор 1,2 г (0,0032 моля) йодметилата N₁N-диметиламинометилферроцена ([7,8]) в 60 мл воды был прилит к охлаждаемой ледяной водой амальгаме натрия, приготовленной из 12 г натрия и 12 мл ртути. Реакционная смесь нагревалась на воздушной бане в течение 8 час. при 90—100°. Образовавшийся темно-оранжевый кристаллический осадок метилферроцена был отфильтрован и промыт водой. Выход 0,6 г (94% от теоретического). Метилферроцен перекристаллизован из петролейного эфира (выделяется при охлаждении до — 10°), т. л. 35,5—36,5°.

	Найдено %:	C 66,26; 66,46;	H 6,09; 6,11;	Fe 27,80; 27,59
$C_{11}H_{12}Fe$.	Вычислено %:	C 66,03	H 6,04;	Fe 27,91

Из маточных растворов, собранных из нескольких опытов, был выделен хроматографически (на Al_2O_3) наряду с метилферроценом простой эфир ферроценилкарбинола $(C_5H_5FeC_5H_4CH_2)_2O$. Метилферроцен вымывался петролейным эфиром, а эфир ферроценилкарбинола — серным эфиром или смесью эфира и бензола 1 : 4. Т. пл. 128—129,5° (из петролейного эфира).

	Найдено %:	C 64,21; 64,04;	H 5,49; 5,45;	Fe 26,92; 26,91
$C_{22}H_{22}OFe$.	Вычислено %:	C 63,81;	H 5,35;	Fe 26,98

Литературные данные ([9]) т. пл. 129—130°.

Уменьшение избытка амальгамы натрия хотя и снижает выход метилферроцена, но позволяет восстанавливать сразу большие количества йодметилата.

Так, 16 г йодметилата N₁N-диметиламинометилферроцена были восстановлены амальгамой, приготовленной из 46 г натрия и 30 мл ртути (нагревание в течение 12 час.). Метилферроцен был проэкстрагирован петролейным эфиром (два раза по 80—100 мл). Выкристаллизовавшийся после частичной отгонки растворителя метилферроцен имел т. пл. 33—34°. Выход 6,1 г (75% от теоретического).

---

* Выполнено совместно с Ю. А. Устынюком.

Остаток после экстракции метилферроцена был растворен в горячем петролейном эфире, из которого хроматографически (на Al_2O_3) выделены метилферроцен (0,2 г), простой эфир ферроценилкарбинола (0,13 г) и ферроценилкарбинол (0,15 г).

Количество эфира ферроценилкарбинола увеличивается, если раствор йодметилата прибавлять к теплой амальгаме.

Получение метилферроцена из метилового эфира ферроценкарбоновой кислоты. К эфирному раствору алюмогидрида лития, приготовленному из 1 г гидрида лития и 8 г бромистого алюминия, было прибавлено 1,75 г (0,072 моля) метилового эфира ферроценкарбоновой кислоты. Реакционная смесь энергично перемешивалась 4 часа при нагревании до кипения, затем разлагалась водой и разбавленной соляной кислотой. Водный слой содержит ионное железо. Эфирный раствор был промыт раствором соды, водой и высушен сульфатом магния. Остаток после отгонки эфира растворен в петролейном эфире, и метилферроцен выделен с помощью хроматографической адсорбции на окиси алюминия. Метилферроцен легко вымывается петролейным эфиром. Получено 1,2 г метилферроцена. Выход 83%. Т. пл. 35,5 — 36,5°. Смешанная проба с метилферроценом, полученным из N₁N-диметиламинометилферроцена, плавится без депрессии (35,5—36,5°).

	Найдено %:	C 66,28; 66,42;	H 6,20; 6,22;	Fe 27,46; 27,31
$C_{11}H_{12}Fe$.	Вычислено %:	C 66,03;	H 6,04;	Fe 27,91.

Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры метилферроцена, полученного разными методами, соответственно идентичны*.

И-к. спектр (в вазелиновом масле): 810—820, 924, 1004, 1037, 1106, 1227, 1378, 1468, 1655 $см^{-1}$. У-ф. спектр (в октане): $\lambda_{макс}$ ($\lg \varepsilon_{макс}$): 324 (1,716), 435 (1,921).

В другом опыте описанная выше реакционная смесь перемешивалась 1 час при комнатной температуре и в течение 3 час. слабо кипятилась. Был получен ферроценилкарбинол с выходом 77% от теоретического и его простой эфир, идентичный с образующимся из N₁N-диметиламинометилферроцена, с выходом 8%.

Из самой ферроценкарбоновой кислоты метилферроцен получен с выходом 20% от теоретического (условия восстановления те же, что и для метилового эфира кислоты).

В работе, посвященной алкилированию ферроцена в условиях реакции Фриделя — Крафтса, одним из нас и Н. С. Кочетковой [2] был описан метилферроцен с т. пл. 118—119°. Метилферроцен, полученный в данной работе двумя названными путями, имеет т. пл. 35,5—36,5°, и данные, относящиеся к этому метилферроцену, не вызывают сомнения. Причины такого противоречия будут выяснены дополнительно.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, **109**, 543 (1956). [2] А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, **114**, 800 (1957). [3] А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, 117, 92 (1957). [4] M. Vogel, M. Rausch, H. Rosenblum, J. Org. Chem., **22**, 1016 (1957). [5] А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, ДАН, **107**, 262 (1956). [6] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, З. А. Бейноравичуте, ДАН, **112**, 439 (1957). [7] C. R. Hauser, J. K. Lindsay, J. Org. Chem. **21**, 382 (1956). [8] J. K. Lindsay, C. R. Hauser, J. Org. Chem., 22, 355 (1957). [9] P. G. Graham, R. V. Lindsey et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 3416 (1957).

---

* Спектры сняты в лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры органической химии Московского государственного университета.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и С. И. САДЫХ-ЗАДЕ

СИНТЕЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Полимеры простых виниловых эфиров, как известно, являются сырьем для синтеза лаков, клеев, синтетической кожи и т. д. ([1]). Получаются виниловые эфиры весьма простой реакцией:

$$R-OH + HC\equiv CH \xrightarrow{KOH} R-OCH=CH_2, \qquad (1)$$

не приложимой, однако, к силанолам $\gtrless Si-OH$ ввиду большей легкости гидролитического распада как алкокси-, так и алкенилоксисиланов под влиянием не только электрофильных, но и нуклеофильных реагентов.

Удалось осуществить винилирование по реакции (1) лишь в случае такого кремнийсодержащего спирта, как γ-гидроксипропилтриметилсилан ([2]), где вследствие значительного удаления спиртовой группы от кремния последняя уже не оказывает влияния на кремний. Аналогичные примеры упрочнения молекулы кремнийорганических соединений с удалением функциональной группы от кремния наблюдались также и нами. Так, например, α-ацетиленилсилан ([3]) не удалось гидратировать по Кучерову, тогда как γ-бутинсилан $\gtrless Si-CH_2-CH_2C\equiv CH$ образовал соответственный кетон с высоким выходом ([4]). Мы должны также отметить, что в случае кремнеацетиленовых (и кремнеалленовых) углеводородов — вполне подобно ацетиленовым углеводородам — тройная связь под действием нагревания с Na передвигалась от центра к периферии:

$$\gtrless Si-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{Na} \gtrless Si-CH_2-C\equiv CH$$

$$\gtrless Si-CH_2-CH=C=CH_2 \xrightarrow{Na} \gtrless Si-CH_2-CH_2-C\equiv CH.$$

Однако обратное передвижение от периферии к центру, в отличие от ацетиленовых углеводородов, здесь не удалось осуществить даже в случае γ-бутинсилана ввиду его распада:

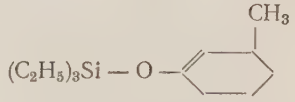
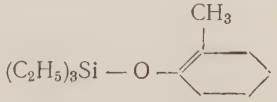
$$\gtrless Si-CH_2-CH_2-C\equiv CH \xrightarrow[KOH]{H_2O} \gtrless Si-O-Si\lesssim + CH_3-CH_2-C\equiv CH.$$

Осуществить синтез виниловых эфиров типа $\gtrless Si-O-CH=CH-R$, где R_1 — алкил или арил, нам удалось впервые в настоящем исследовании лишь по новой и специфической для химии кремнеорганических соединений реакции присоединения триалкилсиланов R_3SiH в присутствии H_2PtCl_6 к α-β-непредельным альдегидам или кетонам. Оказалось, что реакция присоединения здесь идет в 1,4-положении, причем R_3Si — присоединяется к карбонильному кислороду.

$$R_3SiH + \overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}\overset{\overset{4}{O}}{\underset{H}{<}} \rightarrow CH_3-CH=CH-O-SiR_3, \qquad (2)$$

$$R_3SiH + CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \rightarrow CH_3-CH=\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}-O-SiR_3 \qquad (3)$$

Таблица 1

Полученные соединения	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Выход к теории	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				найд.	выч.		C	H	Si		C	H	Si
3-Метилвинилокситриэтилсилан $(C_2H_5)_3Si-O-CH=CH-CH_3$	49—50/6	1,4320	0,8363	53,41	53,72	70,0	62,41	11,41	16,70	$C_9H_{20}SiO$	62,77	11,63	16,29
β-Бензилвинилокситриэтилсилан $(C_2H_5)_3SiO-CH=CH-CH_2-C_6H_5$	119—120/2	1,4960	0,9267	78,28	78,39	80	72,58	9,79	11,18	$C_{15}H_{24}SiO$	72,52	9,71	11,30
3-Метил-1-циклогексенилокситриэтилсилан 	82—83/2	1,4568	0,8823	65,54	65,48	90	67,95 68,13	11,58 11,40	12,95 13,53	$C_{12}H_{24}SiO$	67,93	11,32	13,21
2-Метил-1-циклогексенилокситриэтилсилан 	82—83/2	1,4550	0,8807	65,79	65,48	70				$C_{12}H_{24}SiO$	67,93	11,32	13,21

Присоединение по реакции (2) было проведено к акриловому и коричному альдегидам, по реакции (3) — к метилвинилкетону и метилциклогексенону. Кремнийсодержащие виниловые эфиры гидролизуются с той же легкостью, что и не содержащие кремния виниловые эфиры. Их можно анализировать оксимированием образующихся в результате гидролиза альдегидов (или кетонов), причем вместо спиртов здесь получаются, естественно, гексаалкилсилоксаны.

В присутствии того же катализатора удалось провести также присоединение к акриловому альгедиду $C_2H_5HSiCl_2$:

$$CH_2=CH-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + C_2H_5SiHCl_2 \rightarrow (C_2H_5)Cl_2Si-O-CH=CH-CH_3. \qquad (4)$$

Однако образовавшийся этилметилвинилоксидихлорсилан тотчас полимеризовался в густую, консистенции глицерина, жидкость. При гидролизе этого полимера получился твердый неплавкий продукт поликонденсации, не растворимый в эфире и частично растворимый в бензоле. При попытке провести реакцию (4) в пиридине все содержимое колбы превратилось в желтовато-белую массу. Частично этот по виду гомогенный продукт растворялся в воде. Всплыло масло, быстро превратившееся в аморфный белый продукт.

С целью доказательства строения полученных кремнийсодержащих виниловых эфиров они подвергались гидролизу в присутствии следов серной кислоты при слабом нагревании. Например, при гидролизе $(C_2H_5)_3Si-O-CH=CH-CH_3$ был выделен пропионовый альдегид, с т. кип. 49 — 50°, который с 2,4-динитрофенилгидразином давал гидразон с т. пл. 154—155°. Литературные данные ([5]): т. пл. 155°. При гидролизе $(C_2H_5)_3Si-O-C_6H_3(CH_3)$ был получен $C_6H_3(CH_3)=O$ 2-метилциклогексанон, гидразон которого имел т. пл. 136—137°. Литературные данные ([5]): т. пл. 136.

Следует отметить, что разработанный нами метод синтеза виниловых эфиров является также новым методом восстановления α-β-непредельных альдегидов и кетонов к соответствующим предельным.

Экспериментальная часть

β-Метилвинилокситриэтилсилан. В литровую колбу, снабженную обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, и мешалкой, было помещено 112 г свежеперегнанного акролеина и 0,5 мл 0,1 *N* раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте. Затем при непрерывном перемешивании было добавлено сначала 20 г $(C_2H_5)_3SiH$ (из расчетных 174 г). Температура реакционной смеси самопроизвольно поднялась до 35°. При последующем подогреве на водяной бане до 60° температура внутри колбы поднялась до 110°, в результате чего пришлось применить охлаждение. Дальнейшее приливание оставшегося $(C_2H_5)_3SiH$ проводилось по каплям, причем скорость его регулировалась так, чтобы температура не подымалась выше 45°. Завершена была реакция нагреванием в течение часа до 120—140°. Под атмосферным давлением были отогнаны не вошедшие в реакцию акролеин и триалкилсилан. Остаток в количестве 260 г был подвергнут разгонке в вакууме при 6 мм. Было выделено небольшое количество $(C_2H_5)_3Si-O-Si(C_2H_5)_3$, около 40 г полимера (остатка) и 160 г β-метилвинилокситриэтилсилана. Был проведен ряд синтезов с другими α- β-непредельными альдегидами и кетонами; они протекали

в аналогичных условиях, но без саморазогревания. Свойства полученных алкил(арил)винилокси- и циклогексенилоксисиланов представлены в табл. 1

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] I. Copenhaver, M. Bigelow, Acetylen and Carbon Monooxyde Chemistry, N. Y., 1949 (пер. в Сборн. Химия ацетилена, под ред. А. Д. Петрова, ИЛ, 1954). [2] М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 745. [3] А. Д. Петров, С. И. Садых-заде, ДАН, **86**, № 6, 1297 (1952). [4] С. И. Садых-заде, А. Д. Петров, ДАН, **113**, № 3, 620 (1957). [5] В. С. Джонсон, Р. Д. Меннан, Р. А. Рид, Органические реактивы для органического анализа, ИЛ, 1948, стр. 155—160.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Х. Л. АРВАН

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 III 1958)

Известно, что в растворах многих красителей происходит процесс агрегации, в частности, димеризации. Он заключается в объединении двух или нескольких ионов друг с другом. Одним из наиболее чувствительных методов регистрации этого процесса является спектроскопический, основанный на том, что изменение состояния красителя в растворе сопровождается изменением его спектра поглощения.

Исследование спектров поглощения растворов, содержащих два диазокрасителя, позволило Лемину и Викерстаффу (1), а также Дербишу и Питерсу (2) установить возможность возникновения в них бимолекулярных соединений, состоящих из обоих красителей.

Подобное явление наблюдалось нами в водных растворах, содержащих смесь красителей тиазинового и акридинового ряда. Из тиазиновых рассматривались: тионин, метиленовый голубой и толуидиновый голубой. Из акридиновых — трипафлавин, акридиновый желтый, родулиновый оранжевый, а также незамещенный акридин (его солянокислая соль). Измерения производились на спектрофотометре СФ-4.

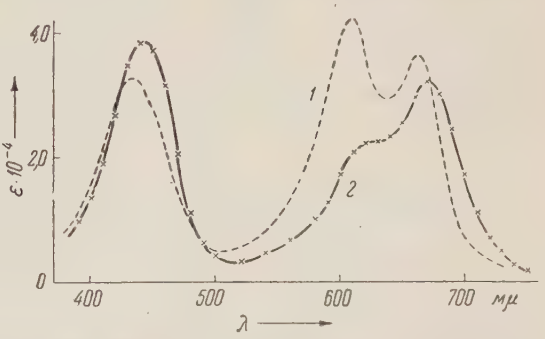


Рис. 1. Поглощение смеси метиленового голубого ($C = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$ мол/л) и акридинового желтого ($C = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$ мол/л) в водном растворе. *1* — расчетная кривая, полученная из условия аддитивности поглощения обоих красителей; *2* — измеренное поглощение смеси

На рис. 1 представлены спектры поглощения смеси двух красителей (метиленового голубого и акридинового желтого) в водном растворе. Кривая *1* — расчетная, соответствующая условию аддитивности поглощения обоих красителей; кривая *2* — экспериментально полученное поглощение смеси. Как видно из рисунка, взаимодействие красителей вызывает изменение формы и сдвиг полосы поглощения каждого красителя в сторону длинных волн. Это обусловливается изменением спектра поглощения красителя при связывании его другим, а также изменением состояния собственной агрегации красителей, находящихся в смеси. Для исключения последнего обстоятельства исследовалось влияние различных количеств акридинового желтого на такой разбавленный раствор метиленового голубого, концентрация однородных димеров в котором мала (см. рис. 2).

Наличие общей точки пересечения нескольких кривых указывает на то, что поглощение в этой области спектра определяется только двумя видами поглощающих центров — свободным метиленовым голубым и метиленовым голубым, связанным акридиновым желтым.

На основании закона действующих масс мы рассчитали долю метиленового голубого, связанного акридином и его производными (α) при различном содержании последних в растворе, а также кривые поглощения метиленового голубого, полностью связанного этими красителями (пунктирная кривая на рис. 2)*. Такие же данные получены для тионина и толуидинового голубого, связанных акридиновым желтым.

Для этих комплексов рассчитаны константы их разрушения по формуле

$$K = \frac{[(1-\alpha)C_{\text{син}}][\alpha_{\text{акр}} C_{\text{акр}} - \alpha \cdot C_{\text{син}}]}{[\alpha C_{\text{син}}]},$$

где $C_{\text{син}}$ — концентрация тиазинового красителя, $C_{\text{акр}}$ — концентрация акридинового красителя, $1-\alpha$ — доля свободного тиазинового красителя, $\alpha_{\text{акр}}$ — доля мономерного акридинового красителя (этот множитель вводится для учета самостоятельной агрегации акридинового красителя). Результаты расчетов приведены в табл. 1**.

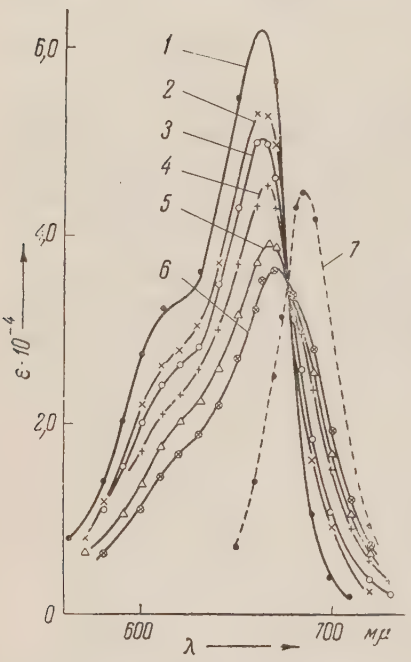


Рис. 2. Влияние различных количеств акридинового желтого на поглощение метиленового голубого ($C = 1.41 \cdot 11^{-5}$ мол/л) в водном растворе. *1* — метиленовый голубой без акридинового желтого; *2* — добавка акридинового желтого ($C = 1{,}78 \cdot 10^{-5}$ мол/л); *3* — добавка акридинового желтого ($C = 3{,}55 \cdot 10^{-5}$ мол/л); *4* — добавка акридинового желтого ($C = 7{,}1 \cdot 10^{-5}$ мол/л); *5* — добавка акридинового желтого ($C = 1{,}42 \cdot 10^{-4}$ мол/л); *6* — добавка акридинового желтого ($C = 2{,}84 \cdot 10^{-4}$ мол/л); *7* — метиленовый голубой, полностью связанный акридиновым желтым

Из табл. 1 видно, что активность взаимодействия в классе тиазиновых увеличивается по ряду: тионин — метиленовый голубой — толуидиновый голубой; в классе акридиновых менее других связывается незамещенный акридин, более активны в этом отношении акридиновый желтый и родулиновый оранжевый.

По нашим данным, усиление самостоятельной агрегации в классе акридиновых идет по ряду: акридин — трипафлавин — акридиновый желтый — родулиновый оранжевый; в классе тиазиновых: тионин — метиленовый голубой — толуидиновый голубой. Таким образом, оказывается, что активность связывания двух красителей друг с другом тем больше, чем больше склонность каждого из них к однородной димеризации. Исключение составляет лишь родулиновый оранжевый, способность к собственной агрегации которого значительно выше, чем у всех остальных акридиновых красителей, а способность к связыванию метиленового голубого приблизительно такая же, как и у акридинового желтого.

Исследование влияния растворителя, температуры и времени хранения растворов показало, что свойства комплексов аналогичны свойствам обычных димеров:

1) Как димеры, так и разнородные комплексы возникают, главным образом, в водных растворах. В органических растворителях комплексообразование наблюдалось нами лишь при понижении температуры.

* Расчет велся методом, аналогичным тому, который применялся нами ранее в случае однородной димеризации метиленового голубого (3).

** Результаты расчетов величины α, K и кривых поглощения несколько искажены тем обстоятельством, что исходный раствор метиленового голубого все же содержит некоторое количество однородных димеров. Работа же с еще более разбавленными растворами затруднена вследствие быстрого их обесцвечивания (4).

2) И те и другие разрушаются при повышении температуры. Нагревание уменьшает отклонение кривых поглощения смеси от кривых, рассчитанных из условия аддитивности.

3) Возникновение комплексов так же, как и возникновение однородных агрегатов (при повышении концентрации или при введении в раствор электролита) некоторым образом стабилизирует величину поглощения разбавленных растворов, склонных к обесцвечиванию ([4]).

Таблица 1

Константы разрушения комплексов двух красителей

Акридиновый краситель	Тиазиновый краситель		
	тионин	метилен. голуб.	толуидин. голуб.
Акридин	—	$11{,}8 \cdot 10^{-4}$	—
Трипафлавин	—	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	—
Акридин желтый	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$
Родулин оранжевый	—	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$	—

Как уже упоминалось выше, кривая поглощения каждого из взаимодействующих красителей, кроме смещения, претерпевает изменение формы (рис. 1). Наличие второго красителя вызывает понижение относительной величины побочного коротковолнового максимума, что свидетельствует об уменьшении доли димеров в растворе. Это говорит о том, что комплексообразование сопровождается ослаблением агрегации каждого из взаимодействующих красителей. Наибольшая дезагрегация наблюдается, естественно, при действии наиболее активной, в смысле связывания, второй составляющей. Так, влияние акридина в этом отношении значительно слабее, чем влияние его производных.

На основании исследования температурной зависимости процесса комплексообразования мы рассчитали энергию комплексообразования. Для соединения метиленового голубого с акридиновым желтым она оказалась равной, приблизительно, 9 ккал/моль. Это в полтора раза превышает энергию однородной димеризации метиленового голубого*, что находится в полном соответствии с фактом разрушения однородной агрегации при комплексообразовании.

Ослабление однородной агрегации наблюдалось также при взаимодействии других исследованных нами красителей (родамин В-акридиновый желтый и сульфированный фталоцианин — тартрацин).

В заключение приношу благодарность проф. М. В. Савостьяновой за интерес и внимание к работе.

Поступило
4 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] D. K. Lemin, T. Vickerstaff, Trans. Farad. Soc., **43**, 491 (1947). [2] A. N. Derbyshire, R. H. Peters, J. Soc. Dyers and Colour, **72**, 268 (1956). [3] Т. П. Кравец, Х. Л. Песькина, Э. В. Жидкова, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 493 (1950). [4] Х. Л. Арван. Сборн. Некоторые вопросы синтеза и применения красителей, Л., 1956, стр. 127.

* Энергия димеризации метиленового голубого составляет 6 ккал/моль. Отличие этой величины от приведенной нами ранее ([3]) объясняется некоторым уточнением расчета.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. БАЛАШОВА и Б. Н. КАБАНОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 III 1958)

Имеющиеся в настоящее время немногочисленные литературные данные указывают на сильную зависимость электрохимического поведения циркония от состава раствора. Химическая стойкость циркония, по литературным данным, весьма велика в соляной кислоте, хлористом натрии, а также в растворах щелочей ([1]). Исследование анодного растворения циркония в азотной кислоте показало, что цирконий пассивируется в этом растворе, причем свойства образующихся окисных пленок, состоящих из моноклинического ZrO_2, зависят от концентрации раствора ([2]). В нейтральных растворах хлористого натрия ([3]) цирконий при анодной поляризации не пассивируется, —наоборот, наблюдается его полное разрушение. Кривая перенапряжения водорода имеет два перегиба, верхний из которых (пл. т. $3 \cdot 10^{-4}$ а/см^2) объяснен ионизацией кислорода. В нейтральном растворе сульфата натрия цирконий при анодной поляризации (пл. т. 10^{-4}—10^{-5} а/см^2) легко пассивируется.

В настоящей работе исследовалось катодное и анодное поведение циркония, а также изменение потенциала его без тока во времени в 1N H_2SO_4 при 25°.

Опыты проводились с палочкой циркония (чистота 99,99%) в стеклянном герметическом приборе. Перед каждым опытом электрод зачищался влажным кварцевым порошком и после быстрого обмывания дважды перегнанной водой опускался в раствор, непрерывно перемешиваемый азотом, очищенным от кислорода пропусканием над медным катализатором. После установления постоянного значения потенциала измерялось перенапряжение водорода на цирконии, начиная от больших плотностей тока, чтобы восстановить способные растворяться окислы, имеющиеся на поверхности. Величина плотности тока изменялась через каждые 1—2 минуты в интервале от 1—$3 \cdot 10^{-3}$ до 5—$6 \cdot 10^{-7}$ а/см^2, считая на видимую поверхность. После достижения величины потенциала, близкой к стационарной, сразу включалась анодная поляризация и сначала при увеличении плотности тока, а затем при ее уменьшении снимались анодные кривые тем же способом. После этого на анодно-окисленном электроде вновь снималась кривая перенапряжения водорода, начиная от малых плотностей тока к большим.

Полученные результаты показывают, что окисная пленка, образующаяся на поверхности циркония при длительном пребывании его на воздухе, смещает стационарный потенциал в положительную сторону. Так, на цирконии, длительно находившемся на воздухе и не зачищенном перед опытом, потенциал имеет величину —0,17÷ —0,19 в (против нормального водородного электрода), на зачищенном на воздухе цирконии —0,2 ÷ —0,3 в. Потенциал циркония в серной кислоте медленно устанавливается во времени, что показано на рис. 1.

Как видно из этого рисунка, смещение потенциала особенно велико для электрода, длительно находившегося на воздухе (рис. 1, *1*): конечная вели-

чина потенциала для такого электрода равна 0,12 в, т. е. на 0,3 в положительнее начальной величины. Для зачищенных электродов (рис. 1, *3*) смещение в положительную сторону составляет 0,10—0,16 в. Окисленный на воздухе

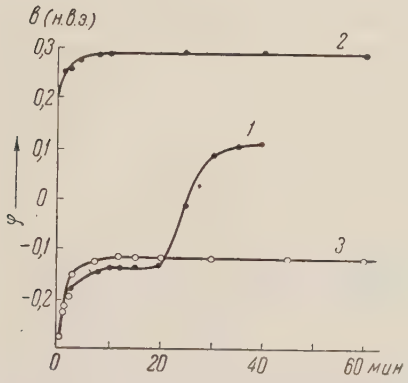


Рис. 1. Изменение потенциала циркония во времени. *1* — после выдержки на воздухе, *2* — после выдержки в растворе серной кислоты, *3* — зачищенный электрод

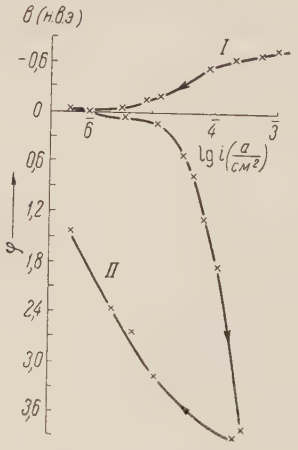


Рис. 2. Кривые катодной (*I*) и анодной (*II*) поляризации циркония в 1 *N* H_2SO_4

электрод, находившийся после этого в серной кислоте, а затем снова вынутый на воздух, приобретает в 1*N* H_2SO_4 наиболее положительный потенциал, быстро устанавливающийся во времени (рис. 1, *2*). Смещение первоначального потенциала зачищенных и незачищенных электродов из циркония в 1*N* растворе H_2SO_4 во времени в положительную сторону указывает на процесс окисления (пассивации) циркония в этом растворе.

При катодной и анодной поляризации циркония в 1 *N* H_2SO_4 обнаруживаются закономерности, указывающие на большое влияние окисных пленок. Кривые анодной и катодной поляризации на зачищенном цирконии изображены на рис. 2. Расхождение между кривыми в параллельных опытах в катодной области достигает —0,1 в, а в области анодной пассивации — несколько десятых вольта. На катодных кривых наблюдается перегиб в области потенциалов от —0,6 в до —0,2 в. По обе стороны от перегиба кривая перенапряжения водорода подчиняется уравнению Тафеля.

Перегибы, как известно, наблюдались на кривых перенапряжения водорода на ряде металлов ([4]) при медленном способе снятия кривых. Эти перегибы объясняются тем, что при прохождении потенциала через точку, лежащую несколько отрицательнее точки нулевого заряда металла, изменяются его адсорбционные свойства; при наличии адсорбции анионов перенапряжение водорода ниже, чем в ее отсутствие. В литературе нет данных о нулевой точке циркония. По работе выхода электрона можно ожидать, что нулевая точка циркония должна лежать около —1в, поэтому наблюдаемый нами перегиб, вероятно, надо объяснить приближением к нулевой точке, сильно смещенной под влиянием адсорбции кислорода в положительную сторону.

При анодной поляризации цирконий в серной кислоте сильно пассивируется, начиная с очень малых плотностей тока ($1—2\cdot10^{-5}$ а/см²). При плотности тока выше 10^{-4} а/см² образуется пленка, имеющая эффективное омическое сопротивление порядка десятков ом (определение производилось с помощью постоянного тока). Эта пленка имеет золотистый цвет. При обратном ходе кривой анодной поляризации наблюдается большой гистерезис. Активация происходит, очевидно, за счет растворения фазовых окислов циркония в серной кислоте и уменьшения скорости их образования на электроде при

снижении анодной поляризации, аналогично тому, как в случа железног электрода ([5]). Экстраполяцией катодных и анодных кривых при плотностя тока меньше 10^{-5} а/см^2 можно получить величину тока саморастворения цир кония в 1N H_2SO_4, равную $2 \cdot 10^{-6}$ а/см^2.

Окисная пленка, получаемая на цирконии при анодном окислении, умень шает скорость выделения водорода на цирконии. Повышенное перенапряже ние водорода при наличии на поверхности ме талла окисной пленки было ранее обнаружен для железа ([6]) и магния ([7]) только в щелоч ных растворах. На рис. 3 приведены кривы перенапряжения водорода на зачищенном (кривая *1*) и анодно окисленном цирконии (кривая *2*). Как видно из рис. 3, скорость вы деления водорода на анодно окисленном цир конии примерно в 10 раз меньше, чем на зачи щенном. Перегиб на кривой *2* перенапряжения водорода также сдвинут в сторону меньших плотностей тока. При больших плотностях тока различие между кривыми уменьшается, очевидно, за счет дальнейшего растворения окислов и замедления их обра зования.

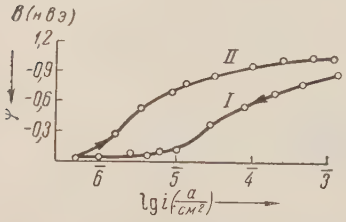


Рис. 3. Перенапряжение водорода на зачищенном (*I*) и анодно окисленном цирконии (*II*)

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
7 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. F. Joffe, J. Metals, № 7, 6 (1949); Э. И. Керг, ЖПХ, **10**, № 10—11, 193 (1937); Donald, Taylor, Ind. and Eng. Chem., **42**, 639 (1950); A. E. Gola, Goldon, Ind. and Eng. Chem., **41**, 1668 (1949). [2] R.D. Heish, W. E. Ratter, J. Electrochem. Soc., **100**, № 12, 531 (1953). [3] H. Hackerman, B. C. Olin, J. Electrochem. Soc., **101**, № 8, 419 (1954). [4] З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский, Ф. Чистяков, ЖФХ, **13**, 1105 (1939); Я. М. Колотыркин, Н. Я. Буне, ЖФХ, **21**, 581 (1947). [5] K.F. Bonhöffer, U.F. Franck, Zs. Electrochem., **55**, 180 (1951) [6] С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **22**, 513 (1948). [7] Е. В. Барелко, Б. Н. Кабанов, ДАН, **90**, 1059 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Б. ДАМАСКИН, Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ и академик А. Н. ФРУМКИН

ОБ АДСОРБЦИИ ИОНА Cs^+ НА ПОВЕРХНОСТИ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА

В нашей предыдущей работе ([1]) было показано, что на отрицательно заряженной поверхности ртутного электрода наблюдается сверхэквивалентная адсорбция катионов Cs^+ и La^{3+}. В качестве доказательства этого приводилось различие в величинах дифференциальной емкости в точке нулевого заряда (т. н. з.) при переходе от Li^+ к Cs^+ в 0,01 *N* растворах хлоридов этих металлов, а также различие между потенциалами, при которых исчезает разница в величинах емкости для соответствующих 0,1 *N* растворов NaCl — NaJ и CsCl — CsJ. Однако, как уже указывалось, эти экспериментальные данные осложнены специфической адсорбцией анионов Cl^- и J^-, которая влияет на адсорбцию катионов на поверхности ртутного электрода. Чтобы избежать осложнений при исследовании сверхэквивалентной адсорбции катионов, связанных со специфической адсорбцией анионов, нами были произведены измерения в растворах фтористого натрия и цезия, так как, согласно данным Д. Грэма ([2,3]), анион F^- на ртути не адсорбируется специфически.

Измерения проводились нами с помощью импедансного моста, схема которого не отличалась в принципе от схем, описанных в работах Д. Грэма ([4]) и В. И. Мелик-Гайказяна ([5]). Потенциалы электродов приведены в работе в вольтах против н. к. э. Использованный в работе фтористый цезий получался следующим образом. Разложением амальгамы цезия в сосуде из фторопласта приготовлялась цезиевая щелочь, которая затем нейтрализовалась плавиковой кислотой, дважды перегнанной в приборе из палладия. Полученный раствор катодно отполяризовывался над ртутью в сосуде из фторопласта, а затем после выпаривания CsF прокаливался в платиновом тигле. Нами был также использован продажный препарат фтористого цезия, к которому для удаления CO_3^{2-}-иона прибавлялась дважды перегнанная плавиковая кислота и который также отполяризовывался в сосуде из фторопласта и прокаливался в платиновом тигле. При этих условиях оба препарата давали совпадающие результаты.

Нами были измерены величины дифференциальной емкости на ртутном электроде в форме висячей капли в растворах NaF и CsF следующих концентраций: 0,9, 0,1 и 0,01 *N*, а также в 0,9 и 0,1 *N* растворах йодистого натрия и цезия. Полученные данные для 0,9 и 0,01 *N* растворов приведены на рис. 1,2. Значения емкости, измеренной в растворах NaF, находятся в хорошем согласии с данными Д. Грэма ([6]), за исключением крайне положительных потенциалов, где вплоть до $\varphi = +0{,}25$ в нами, в отличие от данных Д. Грэма, не было обнаружено резкого подъема на кривой дифференциальной емкости. Такой подъем наблюдался нами только в растворах, которые длительное время находились в стекле, где он связан, по-видимому, с загрязнением раствора следами поверхностно-активных анионов. Как видно из рис. 1, 2, величины емкости двойного слоя в растворах фтористого цезия в указанных интервалах потенциалов лежат выше соответствующих значений для фтористого натрия. В 0,1 *N* растворах получены результаты, аналогичные данным для 0,9 *N* растворов NaF и CsF. В случае 0,01 *N* растворов фтористого натрия и цезия

различия в значениях емкости сохраняются примерно до потенциала $\varphi = 0{,}$
При более положительных потенциалах значения емкости в этих раствора

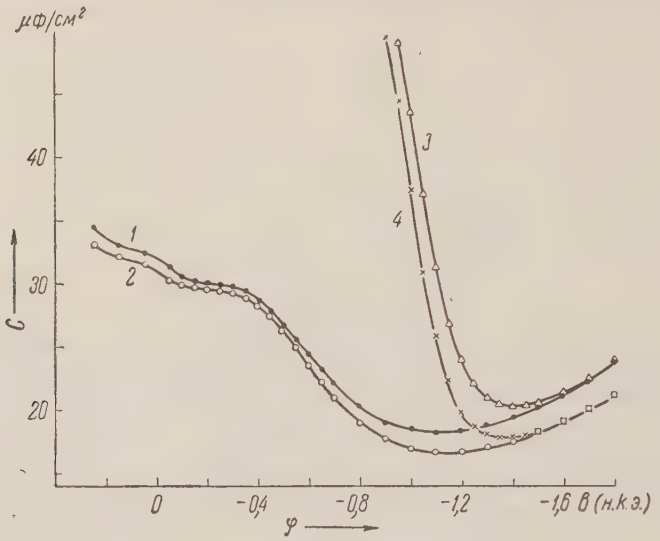


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости в 0,9 *N* растворах: *1* — CsF, *2* — NaF, *3* — CsJ, *4* — NaJ. 1000 гц. 25±0,1°

совпадают в пределах ошибок опыта. Из этих данных можно сделать выво
о большей адсорбции катиона цезия на поверхности ртути, на которой адсо
бирован анион фтора, по сравнени
с катионом натрия, и так как ио
фтора не адсорбируется на ртут
в сверхэквивалентных количест
вах, т. е. не происходит переза
рядки поверхности ртути в при
сутствии иона фтора, то адсорбци
иона цезия нельзя истолковат
иначе, как специфическую.

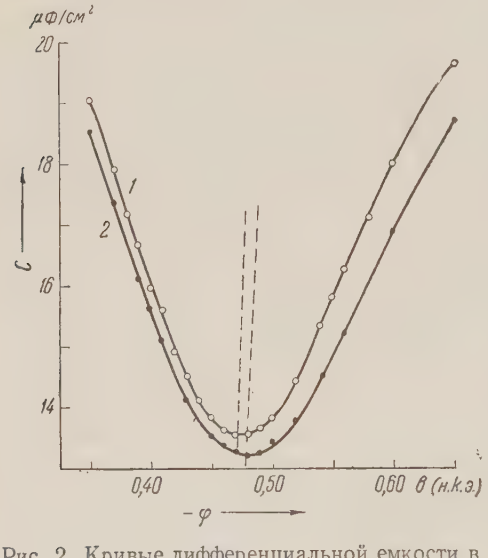


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в 0,01 *N* растворах: *1* — CsF, *2* — NaF. 400 гц. 25±0,1°

К выводу о сверхэквивалент
ной адсорбции Cs^+ можно такж
прийти, сопоставляя соответствую
щие кривые емкости для фторидо
и йодидов натрия и цезия. Дей
ствительно, как видно из рис. 1
при достаточно отрицательных по
тенциалах анион йода перестае
оказывать влияние на емкость
значения дифференциальной емко
сти для соответствующих йодидо
и фторидов сходятся. Однако по
тенциалы, при которых происходи
слияние кривых емкости, не оди
наковы и зависят от природы катиона. Так, в пределах точности наши
измерений действие йода в случае 0,9 *N* растворов NaF и NaJ проявляетс
до потенциала $\varphi = -1{,}5$ в; а в случае 0,9 *N* растворов CsF и Cs
до потенциала $\varphi = -1{,}7$ в, что может быть объяснено лишь сверхэквивалент
ной адсорбцией цезия, при наличии которой адсорбция йода происходит пр
более отрицательных потенциалах, чем в случае катиона натрия. Анало
гичный результат получен в случае соответствующих 0,1 *N* растворов фтори
дов и йодидов натрия и цезия.

К выводу о наличии сверхэквивалентной адсорбции катиона цезия приводят также данные по величинам т. н. з., измеренных нами на разомкнутом ртутном струйчатом электроде после предварительной очистки раствора длительной поляризацией на ртутном катоде. Полученные величины были исправлены на диффузионные потенциалы по уравнению Гендерсона с использованием подвижностей при бесконечном разведении (см. табл. 1).

Таблица 1

Раствор	NaF			CsF			NaJ		CsJ	
	0,9 *N*	0,1 *N*	0,01 *N*	0,9 *N*	0,1 *N*	0,01 *N*	0,9 *N*	0,1 *N*	0,9 *N*	0,1 *N*
$-\varphi_{н.з.}$	0,4724	0,4733	0,473	0,4694	0,4723	0,473	0,799	0,726	0,812	0,732
То же по Д. Грэму	0,4716	0,4736	0,4735							

Как видно из табл. 1, в растворах фторидов наблюдается небольшой сдвиг т. н. з. в сторону положительных потенциалов при переходе от Na^+ к Cs^+, что указывает на некоторую сверхэквивалентную адсорбцию катиона цезия*. Впервые сдвиг т. н. з. при переходе от 0,1 *N* раствора LiCl к 0,1*N* раствору CsCl был обнаружен в работе Д. Грэма ([7]), однако наличие специфически адсорбирующегося аниона хлора привело автора к иному объяснению наблюдаемого эффекта ([8]). Необходимо отметить, что в случае 0,9 *N* растворов фторидов положение т. н. з. зависит от pH среды; т. н. з. сдвигается при подщелачивании раствора в сторону отрицательных потенциалов. Так, в случае NaF потенциал нулевого заряда равен —0,4724 при pH = 7,0; —0,4732 при pH = 7,5 и —0,4740 при pH = 8,5. Причину этого явления нам не удалось выяснить. Приведенные в таблице данные для 0,9 *N* растворов NaF и CsF соответствуют pH = 7,0.

В том случае, если анион сильно специфически адсорбируется, как это имеет место в растворах йодидов, адсорбция катиона вызывает дополнительную адсорбцию аниона, что приводит при переходе от NaJ к CsJ к сдвигу т. н. з. в сторону более отрицательных потенциалов ([9]).

Полученные нами данные по сверхэквивалентной адсорбции цезия были подтверждены электрокапиллярными измерениями в 0,9 *N* растворах NaF, NaJ, CsF и CsJ. Результаты этих измерений приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, кривая для CsF лежит немного ниже кривой для NaF, а кривая для CsJ заметно ниже кривой для NaJ. Разница в пограничном натяжении ртути в растворах NaF и CsF составляет в максимуме электрокапиллярной кривой 0,1 дин/см и постепенно увеличивается при возрастании как положительного, так и отрицательного потенциала. Так, при φ = —0,145 она составляет 0,3 дин/см и при φ = —1,195 уже 2,9 дин/см. Снижение пограничного натяжения ртути здесь вызвано большей адсорбцией Cs^+ по сравнению с Na^+. В случае йодистых солей специфическая адсорбция цезия увеличивает адсорбцию аниона йода и снижение пограничного натяжения ртути здесь больше. Особенно велико оно на восходящей ветви электрокапиллярной кривой, на которой поверхность ртути в присутствии ионов йода приобретает отрицательный заряд, облегчающий адсорбцию цезия. Так, в максимуме разница для растворов NaJ и CsJ достигает величины 3,4 дин/см и увеличивается к φ = —0,55 в до 8,0 дин/см. Интересно сравнить $\Delta\sigma$ при некотором определенном достаточно отрицательном потенциале, например при φ = = —1,195 для растворов NaF — NaJ и CsF — CsJ. Эти разности соответственно равны 0,4 и 0,9 дин/см и их различие указывает на втягивание в

* В 0,01 *N* раствора NaF и CsF величины т. н. з., измеренной на ртутном струйчатом электроде, совпадают в пределах ошибок опыта, однако минимум на кривой емкости в 0,01 *N* растворах сдвигается на 6 мв в положительную сторону при переходе от NaF к CsF (рис. 2).

двойной слой анионов йода вследствие большей адсорбции катиона цезия по сравнению с катионом натрия. Наконец, важным результатом электрокапиллярных измерений является наличие сдвига максимума на электрокапиллярной кривой от —0,471 в случае NaF к —0,468 для CsF и от —0,815

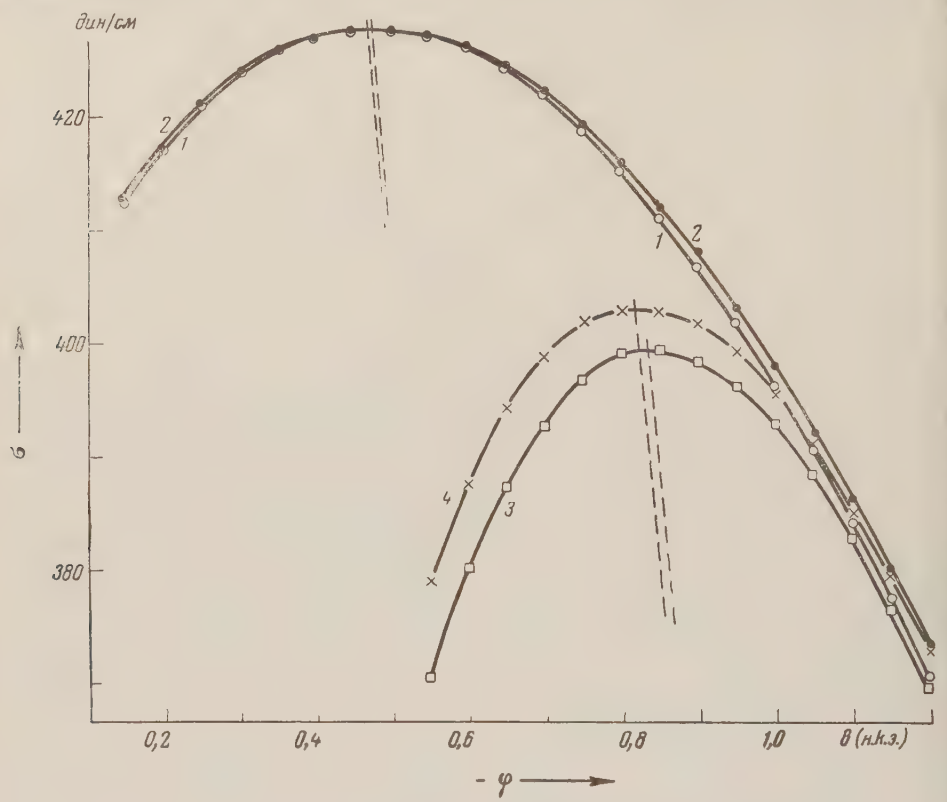


Рис. 3. Кривые пограничного натяжения ртути в 0,9 *N* растворах: *1* — CsF, *2* — NaF, *3* — CsI, *4* — NaJ. 22±0,5°.

для NaJ к —0,833 для CsJ. Эти результаты в случае растворов фторидов хорошо согласуются с данными, полученными нами при измерении т. н. з. по методу струйчатого электрода. В случае йодидов значения т. н. з., полученные на струйчатом электроде, лежат несколько положительнее соответствующих электрокапиллярных максимумов, что, возможно, связано с неполным удалением из этих растворов следов свободного йода, играющего роль деполяризатора; сдвиг т. н. з. при переходе от NaJ к CsJ, определенный обоими методами, оказывается, однако, идентичным.

Поступило
8 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **115**, 751 (1957). [2] D. C. Grahame, B. A. Soderberg, J. Chem. Phys., **22**, 449, (1954) [3] D. C. Grahame, Zs. Electrochem., **59**, 773, (1955). [4] D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 68, 301 (1946) [5] В. И. Мелик-Гайказян, ЖФХ, **26**, 560 (1952). [6] D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4819 (1954). [7] D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc., **98**, 343 (1951). [8] D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. I. Cummings, M. A. Poth, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1207 (1952). [9] А. Н. Фрумкин, В. Н. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, сер. мех., астрон., мат., физ., хим., № 4, 169 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. КАРПОВА, А. А. МИХАЙЛОВА и член-корреспондент АН СССР
К. В. ЧИБИСОВ

О ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЖЕЛАТИНЫ

Известно, что источником фотографической активности желатины являются некоторые примесные вещества, обладающие химическим сродством к ионам серебра и взаимодействующие с твердой фазой эмульсии. Особенно убедительно это обнаруживается, с одной стороны, при изучении связывания желатиной ионов Ag^+ и, с другой, в опытах действия некоторых ионообменных смол на раствор желатины.

Исследование кинетики взаимодействия нитрата серебра с желатиной в растворе привело к выводу ([1]), что в состав активных примесей входят три типа веществ: вещества, образующие термически устойчивые серебряные комплексы, соединения с лабильной серой и восстановители. Изучение зависимости связанных ионов Ag^+ от их концентрации в растворе показывает ([2,3]), что в желатине находятся две группы комплексообразующих веществ: одну составляют соединения с наибольшим сродством к ионам Ag^+, с которыми они образуют термически устойчивые и необратимые комплексы; в другую входят соединения с меньшим сродством, также образующие термически устойчивые, но обратимые комплексы (имеющие произведение растворимости больше, чем у AgJ). Находящиеся в желатине центрообразующие вещества (соединения с лабильной серой и восстановители) обладают еще меньшим сродством к ионам Ag^+, поэтому естественно ожидать, что скорость химического созревания линейно связана с величиной отношения количеств комплексообразующих веществ первого и второго типа (коэффициента активности) и не находится в простой зависимости от содержания сернистых соединений и восстановителей, как это видно из табл. 1.

Таблица 1

№№ образцов желатины КЖЗ	Количество примесных веществ (г-экв. $\times 10^7$ на 1 г желатины)				Коэффиц. активности $k = \frac{a}{b}$	Время достижения $S_{макс.}$ τ_0 (мин.)	Постоянная величина $H = k\tau_0$	Вычислен. значение τ_0 (средн. $H = 88$)
	Соедин. с лабильн. серой	Восстановители	Комплексообразующие соедин. — ускорители (a)	Комплексообразующие соединения — тормозители (b)				
463	60	3	13	20	0,65	150	98	135
6768	76	5	10	20	0,50	180	90	175
6769	61	23	10	20	0,50	180	90	175
1101	33	22	16	35	0,46	180	83	190
7166	80	33	4	10	0,40	210	84	220
7188	32	34	8	25	0,32	270	86	275
479	42	29	5	18	0,28	300	84	315

Для изучения роли примесных веществ в процессе химического созревания были поставлены опыты удаления их из желатины при помощи адсорбентов и выделения путем электродиализа. Различные адсорбенты обла-

дают избирательным действием, и только некоторые ионообменные смолы («вофатит М⁺», АН-1) оказались способными удалять практически полностью все активные примеси. В результате различные образцы желатины приобретали одинаковые свойства, превращаясь в медленно действующую в стадии

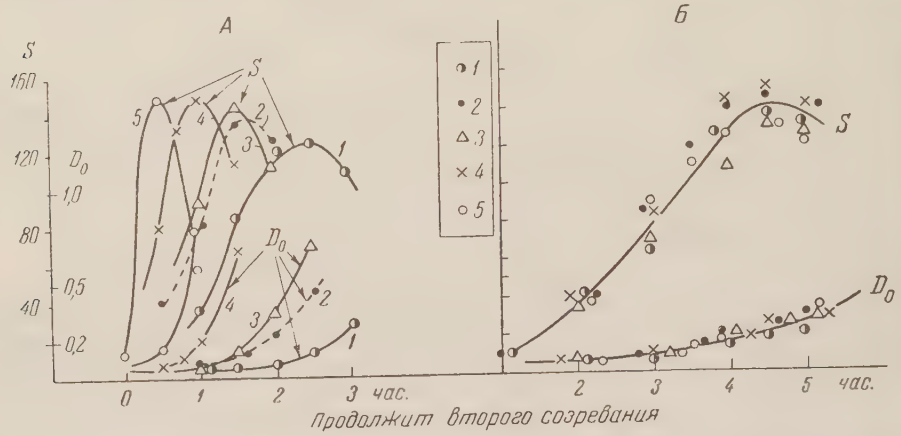


Рис. 1. Кинетика химического созревания фотографических эмульсий. *А* — до очистки, *Б* — после очистки. *1* — образец № 418, *2* — № 7174, *3* — № 3516, *4* — № 456, *5* — №1856

химического созревания (инертную) желатину (см. рис. 1). Анализ показал, что после такой очистки в желатине определялось лишь незначительное количество восстановителей ($\sim 4{,}0 \cdot 10^{-7}$ г-экв. на 1 г желатины).

Электродиализ также производит удаление активных примесей и превращает желатину в инертную (см. рис. 2). При использовании пятикамерного

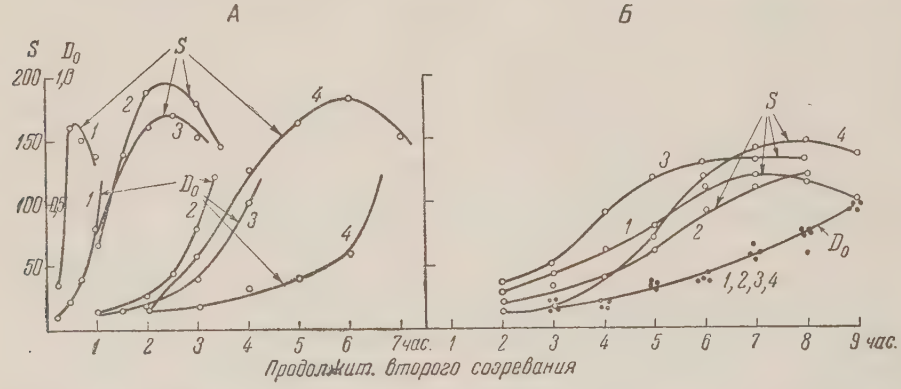


Рис. 2. Кинетика химического созревания фотографических эмульсий. *А* — до электродиализа, *Б* — после электродиализа. *1* — образец № 12240, *2* — № 418, *3* — № 443, *4* — № 482

прибора электродиализ позволяет выделить примесные вещества в виде катодной и анодной фракций. Изучение этих растворов позволило установить, что вещества катодной фракции не вступают в необратимое взаимодействие с ионами серебра, тогда как в анодную фракцию переходят соединения с лабильной серой, восстановители и комплексообразующие вещества первого типа. Данные анализа примесных веществ анодной фракции приведены в табл. 2.

Фотографическое испытание показало, что раствор катодной фракции обладает тормозящей созревание функцией, раствор же анодной фракции — ускоряющей функцией. На рис. 3 приведены кинетические кривые изме-

Таблица 2

Количество примесных веществ (в г-экв. $\times 10^7$ на 1 г желатины)

№№ образцов желатины	В желатине до электродиализа				В анодной фракции			
	общее	соедин. с лабильн. серой	восстановители	комплексообразующ. соедин.	общее	соедин. с лабильн. серой	восстановители	комплексообразующие соедин.
КЖЗ 482	39	20	19	0	17	6	11	—
КЖЗ 443	70	56	6	8	24	13	11	—
Америк. 12 240	90	50	25	15	45	17	17	11

нения светочувствительности и роста вуали при введении в одну желатину в стадии химического созревания той и другой фракций, выделенных из

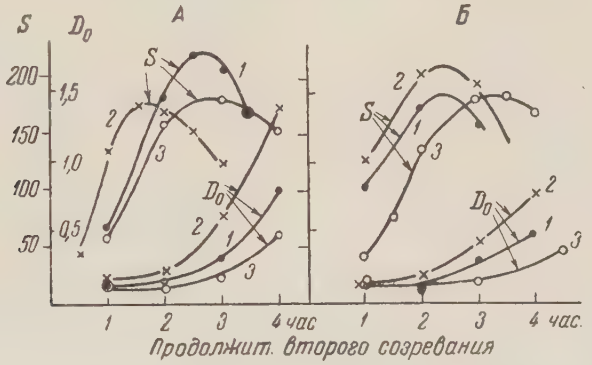


Рис. 3. Влияние на кинетику химического созревания фотографических эмульсий примесей анодной и катодной фракций, выделенных из быстрой (*А*) и медленной (*Б*) желатины. *1* — контрольная эмульсия, *2* — эмульсия с примесью анодной фракции, *3* — эмульсия с примесью катодной фракции

быстрой и медленной желатин. Из смещения кривых видно, что в первой желатине превалируют ускорители, а во второй — тормозители созревания. Эти результаты находятся в согласии с выводом о зависимости скорости химического созревания от соотношения комплексообразующих веществ первого и второго типа, обладающих наибольшим сродством к ионам Ag^+.

Таким образом, можно сделать общий вывод, что фотографическое действие желатины при созревании осуществляется двумя ее компонентами: макрокомпонентами — белковым веществом желатины, обладающим защитными свойствами и некоторой восстановительной функцией, и микрокомпонентами, роль которых сводится в основном к регулированию скорости химического созревания.

Всесоюзный научно-исследовательский кинофотоинститут

Поступило 18 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Титов, И. М. Ратнер, Тр. Научно-иссл. кино-фото инст., 8, 20 (1948). [2] А. А. Титов, Там же, 8, 41 (1948) [3] А. Л. Карпова, Ю. Ш. Мошковский, ЖФХ, 28, 1746 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Ф. НЕКРЯЧ и член-корреспондент АН СССР А. В. ДУМАНСКИЙ

ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ ВОДОЙ ЭТЕРИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Возможность разрыва и повторного образования имеющихся в целлюлозе водородных факторов, определяющих ряд важных свойств целлюлозных материалов (гигроскопичность, скорость растворения и другие). Разрыв связей может быть следствием механического и химического диспергирования, сольватации или этерификации гидроксильных групп.

Весьма интересные результаты, полученные при исследовании свойств низкозамещенных эфиров целлюлозы, могли получить объяснение лишь с учетом возможности возникновения новых свободных гидроксильных групп в результате разрыва водородных связей между макромолекулами целлюлозы.

В последние годы установлено, что при введении в молекулу целлюлозы небольшого количества ацетильных ([1]), метоксильных или этоксильных ([2]) групп, являющихся значительно менее гидрофильными, чем гидроксильные группы, гигроскопичность целлюлозного материала не только не уменьшается, но даже растет. Этот неожиданный факт объясняется тем, что при введении эфирных групп в молекулу целлюлозы расстояние между макромолекулами увеличивается и происходит разрыв водородных связей, причем число появляющихся вследствие этого гидроксильных групп, способных связывать воду, превышает число этерифицированных гидроксильных групп. При дальнейшей этерификации гидрофильность целлюлозных материалов, достигнув определенного максимума, уменьшается и продукты с высокой степенью этерификации становятся гидрофобными.

Число работ, посвященных изучению гидрофильных свойств низкозамещенных эфиров целлюлозы, весьма невелико, и методика исследований являлась зачастую весьма несовершенной. Поэтому представляло интерес провести такое исследование, применив для количественной оценки гидрофильности целлюлозы и ее производных метод измерения теплот смачивания, являющийся наиболее обоснованным с теоретической точки зрения ([3]).

В данной работе, помимо изучения влияния степени этерификации целлюлозы на ее гидрофильность, исследовалось также влияние химической природы замещающих групп и предварительной обработки целлюлозы.

Были исследованы образцы метил-, этил- и оксиэтилцеллюлозы, полученные из хлопкового линтера и метилцеллюлозы из вискозного шелка. Методика измерений теплот смачивания в адиабатическом калориметре описана ранее ([4]). Полученные результаты графически изображены на рис. 1. Как видно из рисунка, характер изменения теплот смачивания всех исследованных образцов целлюлозных материалов в зависимости от степени этерификации совершенно одинаков: вначале теплоты смачивания растут, при определенной степени этерификации достигают максимума и затем уменьшаются.

Абсолютные значения теплот смачивания эфиров зависят от двух факторов: химической природы эфирной группы и структуры исходного целлюлозного материала. Сравнение кривых $Q=f(\gamma)$ для метил-, этил- и окси-

этилцеллюлозы, полученных из хлопкового линтера, показывает, что внедрение в макромолекулу целлюлозы радикала с большим числом углеродных атомов делает продукт замещения более гидрофильным. Весьма интересно, что максимумы теплот смачивания для этих образцов наблюдаются при одной и той же степени этерификации, а именно около 8%.

Большое влияние на гидрофильность эфиров целлюлозы оказывает ее обработка перед этерификацией. Кривые *1* и *2* относятся к метилированной целлюлозе: первая к метилцеллюлозе, полученной из хлопкового линтера, а вторая — из вискозного шелка. По имеющимся литературным данным теплота смачивания водой вискозного шелка значительно выше теплоты смачивания хлопка и колеблется в пределах 20—22,5 кал/г ([5]). Вследствие этого и максимум гидрофильности полученной из него метилцеллюлозы выше максимума для метилцеллюлозы из хлопка, причем разности между максимальными значениями теплот смачивания этерифицированных образцов и теплот смачивания исходных материалов довольно близки между собой (6—9 кал/г и 6 кал/г). Кроме различия в абсолютном значении максимумов теплот смачивания, между образцами метилцеллюлозы наблюдается также различие в положении максимумов — наибольшие значения теплот у метилцеллюлозы из вискозного шелка наблюдаются при значительно более высокой степени замещения (около 22%).

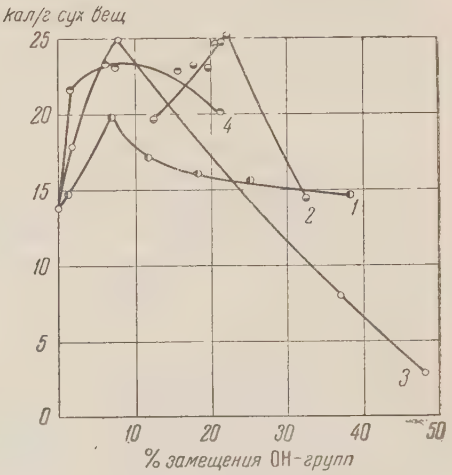


Рис. 1. Теплоты смачивания сухих образцов. *1* — метилцеллюлозы из хлопкового линтера, *2* — метилцеллюлозы из вискозного шелка, *3* — этилцеллюлозы их хлопкового линтера, *4*— оксиэтилцеллюлозы из хлопкового линтера

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
27 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. C. Bletzinger, Ind. and Eng. Chem., **35**, 474 (1943); W. H. Aicken, Ind. and Eng. Chem., **35**, 1206 (1943); Н. И. Никитин, Бумажн. пром., № 1—5 (1947). [2] Н. И. Никитин, Н. И. Кленкова, Сборн. Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд АН СССР, 1949, стр. 138; Н. И. Кленкова, Н. И. Никитин, ЖПХ, **27**, 171 (1954). [3] А. Г. Пасынский, Колл. журн., **8**, 53 (1946); А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, М.— Л., 1951., стр. 147. [4] А. В. Думанский, Е. Ф. Некряч, Колл. журн., **15**, 91 (1953); Е. Ф. Некряч, Зав. лаб., **21**, 12448 (1955). [5] H. J. White, H. Eyring, Text. Res. J., **17**, 529 (1947); M. Wahba, J. Phys. and Coll. Chem., **52**, 1197 (1948).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

БИОХИМИЯ

И. Е. ЭЛЬПИНЕР, Г. А. ДЕБОРИН и О. М. ЗОРИНА

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА, ОБЛУЧЕННОГО УЛЬТРАЗВУКОВЫМИ ВОЛНАМИ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 10 III 1958)

Установлено, что под действием ультразвуковых волн подвергаются деполимеризации не только синтетические полимеры, но и ряд веществ, извлекаемых из животных и растительных клеток в полимеризованном состоянии. Так, в поле ультразвуковых волн деполимеризуются нуклеиновые кислоты, крахмал, декстран и ряд мукополисахаридов ([1-4]). Общим для всех исследованных веществ является то, что их распад под действием ультразвуковых волн не сопровождается образованием мономеров; возникающие более мелкие частицы обладают еще сравнительно большим молекулярным весом.

Аналогичные наблюдения нами приведены в работе ([5]), посвященной действию ультразвуковых волн на яичный альбумин и его комплексы с эргостеролом. При относительно непродолжительном озвучивании (20 мин) названный белково-стероловый комплекс и яичный альбумин теряли около 20% своего молекулярного веса. При дальнейшем облучении ультразвуковыми волнами почти не наблюдается прогрессирующего снижения молекулярного веса исследуемых белков.

В настоящем сообщении приводятся данные, показывающие, что и другие белки (сывороточный альбумин) под действием ультразвуковых волн расщепляются на более мелкие молекулярные соединения. Наряду с этим выяснилось, что в результате облучения ультразвуковыми волнами наблюдается не только распад белковой молекулы, но и ее укрупнение. Характер изменений в указанном отношении зависит в основном от природы газа, которым насыщен озвучиваемый белковый раствор.

Объектом исследования служили водные растворы сывороточного альбумина лошади, дважды перекристаллизованного и лиофильно высушенного

Таблица 1

Зависимость молекулярного веса сывороточного альбумина от продолжительности действия ультразвуковых волн

Продолжительн. озвуч., мин.	Конц. озвуч. белка, %	Колич. белка, нанесен. на поверхн. подкладки, мг/м²	Площадь белковой пленки при $F = 0$, м²/мг	Мол. вес белка	Измен. мол. веса, %
—	—	0,03278	2,4662	76700	—
—	—	0,03278	2,4662	75900	—
5	0,04	0,03278	2,4662	70300	—9
10	0,04	0,03278	2,4662	61100	—24
10	0,04	0,03278	2,4662	62350	—24
12	0,04	0,03278	2,4662	61700	—24
24	0,04	0,03278	2,4662	37950	—51
50	0,04	0,03960	2,0414	37800	—49

Белковый раствор подвергался озвучиванию в стеклянных пробирках, которые погружались в так называемый ультразвуковой фонтан (частота колебаний 740 кгц, интенсивность ультразвуковых волн ~4 ватт/см²).

При помощи весов Вильгельми снималась изотерма сжимаемости монослоя белка в интервале поверхностных давлений, не превышающих 0,5—0,7 дин/см (точность весов ±0,05 дин/см). По этим кривым рассчитывался молекулярный вес белка ([6]). Названные кривые поддаются описанию при помощи следующего уравнения: $FA=\alpha F+\beta$, где F — давление пленки в дин/см, A — площадь, занимаемая белковой пленкой в м²/мг. Молекулярный вес белка, нанесенного на поверхность, определяется по значению β при нулевом значении $F\left(M=\frac{RT}{\beta}\right)$.

Значения молекулярного веса сывороточного альбумина, озвученного в присутствии воздуха, приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, молекулярный вес сывороточного альбумина падает с увеличением продолжительности озвучивания. После 50-минутного озвучивания молекулярный вес белка уменьшается почти на 50%. Очевидно, что такая значительная потеря в молекулярном весе не могла быть вызвана отрывом той или иной боковой или концевой группы. При использованной нами интенсивности ультразвука развиваются механические силы, являющиеся достаточными для разрыва связей C—C ([7]). Можно предположить, что в нашем случае возможен разрыв полипептидных связей с образованием довольно больших молекулярных осколков. Эти осколки не теряют способности к образованию мономолекулярного слоя.

Таблица 2

Зависимость молекулярного веса сывороточного альбумина от его концентрации во время озвучивания

Количество нанесенного на поверхность белка 0,03278 мг/м², площадь белковой пленки при $F=0$ равна 2,4662 м²/мг

Продолжительн. озвуч., мин.	Конц. озвуч. белка, %	Мол. вес белка
—	—	76000
25	0,04	40700
25	0,08	41000
25	0,32	37800

Следует отметить, что разрыв белковых молекул наблюдался и при озвучивании более концентрированных растворов сывороточного альбумина (табл. 2).

При этом уменьшение молекулярного веса отмечалось даже при такой концентрации белка, когда спектрофотометрически не удается уже выявить изменений структуры последнего. Как показано на рис. 1, снижение максимума специфической полосы поглощения в ультрафиолетовом спектре обнаруживается при озвучивании 0,04% водного раствора сывороточного альбумина. При более высоких концентрациях белка (0,32%) спектрофотометрические кривые озвученных и неозвученных растворов почти совпадают.

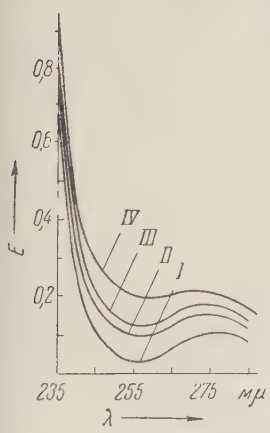


Рис. 1. Зависимость спектрофотометрических кривых белка от его концентрации во время озвучивания. *I* — контроль, *II*—*IV* — пробы, озвученные в течение 25 мин. Концентрации в момент озвучивания: *II* — 0,32%, *III* — 0,06%, *IV*—0,04%

Осколки белковой молекулы, образовавшиеся в поле ультразвуковых волн, не взаимодействуют между собой и являются стойкими, если озвучивание осуществляется в присутствии кислорода. Последнее выражается в стойком снижении молекулярного веса сывороточного альбумина, подвергавшегося озвучиванию в воздушной среде (табл. 3).

Инертными в этом отношении оказались гелий и азот, если этими газами предварительно насыщался озвучиваемый раствор белка. Только в присутствии азота при более длительных экспозициях отмечалось некоторое снижение молекулярного веса сывороточного

альбумина (приблизительно на 24%). При таком длительном озвучивании в водном растворе накапливается достаточное количество кислорода за счет комбинации продуктов расщепления воды, осуществляемого в кавитационной полости ([8]). В отличие от этого, в присутствии в растворе водорода, как правило, отмечалось увеличение молекулярного веса озвучиваемого протеина. При этом раствор оставался совершенно прозрачным, а озвученный белок не терял своей способности распространяться на поверхности использованной нами жидкостной подкладки. В среднем молекулярный вес сывороточного альбумина при этих условиях увеличивался приблизительно на 65%. Здесь может идти речь о химическом взаимодействии осколков белка с уцелевшими молекулами этого белка. Такому взаимодействию, возможно, способствует активированный водород.

Активация (ионизация или диссоциация) водорода, по-видимому, осуществляется в кавитационной полости ([9]).

Таблица 3

Молекулярный вес сывороточного альбумина, озвученного в присутствии различных газов.

Количество нанесенного на поверхность белка 0,03960 мг/м², площадь белковой пленки при $F = 0$ равна 2,0414 м²/мг

Продолжительн. озвуч., мин.	Конц. озвуч. белка, %	Газ, которым насыщен озвуч. раствор	Т-ра, °С	Мол. вес	Измен. веса, %	Продолжительн. озвуч., мин.	Конц. озвуч. белка, %	Газ, которым насыщен озвуч. раствор	Т-ра, °С	Мол. вес	Измен. веса, %
—	—	воздух	22	76500		25	0,04	H_2	22	122570	+65
—	—	He	24	76000	0	—	0,04	N_2	23	73400	0
25	0,04	He	22	75000	0	25	0,04	N_2	22	76000	0
—	0,04	H_2	25	78700	0	50	0,04	N_2	24	59050	—24

Проведенное исследование открывает новые возможности изучения корреляций между структурой и функцией белковых тел.

Институт биофизики
Академии наук СССР

Институт биохимии им. А. И. Баха
Академии наук СССР

Поступило
7 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Е. Эльпинер, Биофизика, **1**, 513 (1956). [2] И. Б. Збарский, И. Е. Эльпинер, В. Н. Харламова, ДАН, **77**, 439 (1951). [3] И. Е. Эльпинер, С. М. Бычков, ДАН, **82**, 123 (1952). [4] М. А. Хенох, Е. М. Лапинская, ДАН, **80**, 921 (1951). [5] Г. А. Деборин, И. Е. Эльпинер, О. М. Шибанова, ДАН, **101**, 309 (1955). [6] H. B. Bull, J. Biol. Chem., **185**, 27 (1950). [7] H. Mark, J. Acoust. Soc. Am., **16**, 183 (1945). [8] R. O. Prudhomme P. Grabar, J. Chim. Phys., **46**, 323 (1949) [9] А. В. Сокольская, И. Е. Эльпинер, Акустич. журн., **2**, 293 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

БИОХИМИЯ

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ и Л. П. ЛИПЧИНА

ЛЕЙКОЗ У МЫШЕЙ И ОСОБЕННОСТИ ЕГО РАЗВИТИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИНГИБИТОРОВ ЦЕПНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 6 V 1958)

Прогрессивное развитие злокачественного опухолевого процесса находит много аналогий в протекании нестационарных химических процессов, например, цепных разветвленных реакций, открытых Н. Н. Семеновым (1). Не исключена возможность, что в основе наблюдаемых аналогий лежит сходство природы активных промежуточных веществ, ответственных за самоускоренный характер развития процессов in vivo и in vitro. Активными центрами цепных реакций являются свободные радикалы. В медленно развивающихся (не взрывных) цепных разветвленных реакциях образуются кроме того промежуточные вещества, изредка распадающиеся с образованием свободных радикалов, в результате чего возникают вырожденные (запаздывающие) разветвления и процесс медленно самоускоряется во времени.

Имеются вполне определенные указания, что в механизмах некоторых биохимических процессов играют роль свободные радикалы и цепные реакции (2). Особенно существенно, что с этой точки зрения рассматриваются реакции биологического (ферментативного) окисления, которое как раз и дает необходимую энергию для роста злокачественных новообразований.

Нельзя также не обратить внимания на то, что во многих случаях механизм канцерогенеза можно представить себе, исходя из возможности появления в биосубстрате свободных радикалов и стимулирования ими радикальных (цепных) реакций (3).

Ряд фактов может служить подтверждением этого взгляда. Воздействие проникающих излучений на живой организм, сводящееся в конечном счете к образованию свободных радикалов и атомов, способно вызвать лучевой рак и лейкоз. Канцерогенные (полициклические) углеводороды сильно стимулируют различные биологические эффекты, идущие под действием света (фотодинамический эффект). Сенсибилизирующее действие канцерогенов рассматривается как результат перехода их при поглощении кванта света в триплетное (бирадикальное) состояние, что находится в соответствии с общей теорией действия фотосенсибилизаторов А. Н. Теренина (4). Принято считать, что при подходящих условиях образование свободных радикалов может иметь место и в отсутствие света (при введении канцерогенов) в результате взаимодействия канцерогенного углеводорода с подходящим субстратом. Зависимость частоты заболевания раком кожи от интенсивности воздействия даже солнечного излучения позволяет говорить о возникновении в эпидермисе фотохимических радикальных реакций, стимулирующих патологический процесс.

Представление о свободно радикальном механизме канцерогенеза и развития патологического процесса, а также аналогия с цепными вырожденно-разветвленными реакциями естественно приводят к выводу о целесообразности попыток воздействия на рост злокачественных новообразований путем введения в организм веществ, легко взаимодействующих со свободными радикалами (обрывающих цепи).

Основным источником энергии для синтеза больших масс белка является биологическое окисление. Поэтому для числа размножающихся, растущих, а в ряде случаев также дифференцирующихся клеток G можно записать

соотношение

$$G \sim \Delta F \sim \int w_{\text{окисл}} dt, \qquad (1$$

где $w_{\text{окисл}}$ — скорость биологического окисления, стимулируемого (по пред положению) включением свободно радикальных реакций.

В качестве веществ, содержащих реакционноспособные группы, реагирующие со свободными радикалами, мы решили испытать сильные нетоксичны

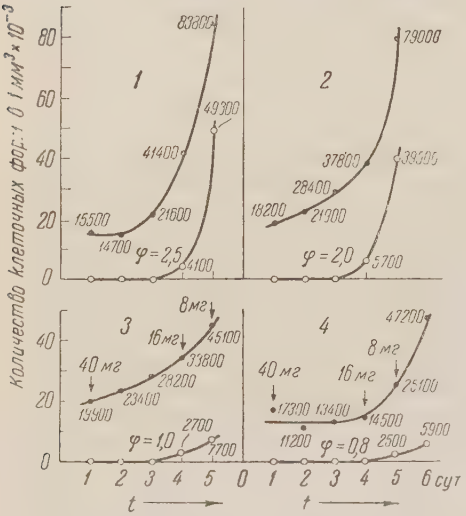


Рис. 1. Динамика нарастания общего количества лейкоцитов (черные точки) и незрелых клеток (кружки) в 1 мм³ крови у 6-недельных мышей линии afb. Контроль (*1*, *2*) и опыт при воздействии препарата (II) (*3*, *4*). Стрелками показаны моменты введения препарата

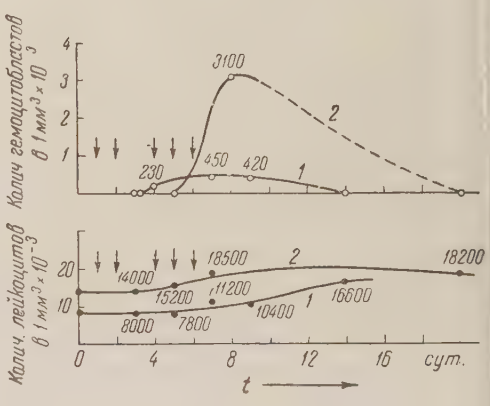
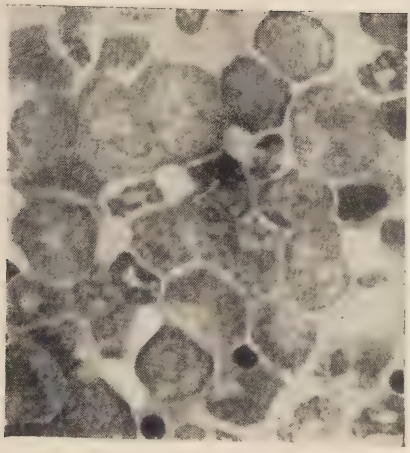


Рис. 2. Динамика изменения содержания лейкоцитов (черные точки) и незрелых клеток (кружки) в 1 мм³ крови у двух выздоровевших 8-недельных мышей линии afb в результате воздействия препарата (I). Стрелками показаны моменты введения препарата в количестве 3 мг в инъекцию

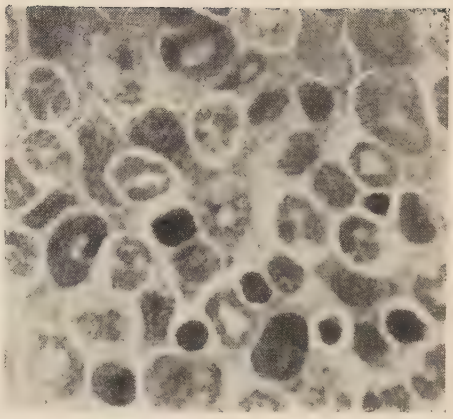
ингибиторы цепных окислительных реакций (пищевые антиокислители). (I) бутилоксианизол (смесь двух изомеров: 2- и 3-трет. бутил-4-оксианизолов); (II) ионол (2,6-ди-трет. бутил-4-метилфенол); (III) пропилгаллат (нормальный пропиловый эфир галловой кислоты) и др. Наличие в этих соединениях сильных ориентантов первого рода в орто- и параположениях и их экранирующее действие обусловливают высокую реакционную способность водорода гидроксильной группы. Для изучения воздействия ингибиторов цепных окислительных процессов на течение и исход опухолевой болезни мы использовали перевиваемые остротекущие лейкозы у высоколейкозных мышей линии afb, штамм ЛIV и у практически нелейкозных черных мышей линии C_{57}, штамм ЛА, полученный при перевивке лейкоза, вызванного у мышей линии C_{57} рентгеновскими лучами.

Перевиваемый лейкоз — удобная экспериментальная опухолевая модель: гематологические исследования позволяют следить за течением опухолевого процесса по количественным и качественным сдвигам клеточных форм.

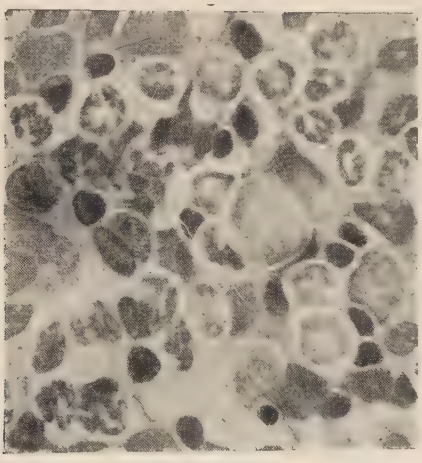
Эксперименты велись на мышах 6—8-недельного возраста весом от 15 до 23 г. Перевивка производилась внутрибрюшинно, по обычно принятой методике, которая обеспечивает 100%-ю перевиваемость лейкоза и 100%-ю гибель мышей. 6-недельные мыши (15—17 г) погибали на 5—6 день после перевивки, 8-недельные (18—23 г) — на 8—10 день. Всего под опытом было 198 линейных мышей. В терапевтических опытах 8-недельных мышей линии afb было 70 (36 опытных, 34 контрольных), мышей линии C_{57}—48 (24 опытных, 24 контрольных), остальные мыши (6—8-недельные) использовались для подбора дозировок и изучения биологического действия препаратов.



а



б



в

Рис. 3. Картина костного мозга у мышей линии C_{57}. *а* — контрольная нелеченная мышь; *б* — мышь, получавшая препарат (III); *в* — здоровая мышь. Об. имм. 60, ок. 10 ×. Микроскоп Цейсс

Введение препаратов начиналось со 2-го дня после перевивки. Препараты (I) и (II) подкожно инъецировались 3—10 раз, препарат (III) вводился внутрибрюшинно в течение 5 дней. Препараты (I), (II) растворялись в абрикосовом масле, препарат (III) — в физиологическом растворе. Препарат (I) вводился из расчета 150 мг/кг в каждую инъекцию; (II) — 200 мг/кг; (III) — 37,5 мг/кг. Контрольным мышам инъецировались соответствующие количества растворителя. В некоторых опытах разовые дозировки препаратов (I) и (II) повышались в 2—10 раз. При больших дозировках у мышей 15—17 г отмечались падение в весе и явления диспепсии; более крупные мыши высокие дозы препарата переносили хорошо. Химиотерапевтический индекс (ДЛ : ДПО) для препарата (I) равняется 20, а для препарата (II) 30.

У здоровых мышей как при разовом введении 30 мг препарата (I) и 80 мг препарата (II), так и при хроническом введении в течение 2 мес. 3—8 мг препаратов (I) и (II) падения в весе и явлений диспепсии не наблюдалось, кровь и костный мозг оставались в пределах нормы, патологических изменений со стороны внутренних органов не отмечалось.

На рис. 1 показан пример нарастания общего числа лейкоцитов и отдельно незрелых клеток (гемоцитобластов и лимфобластов) в периферической крови при перевиваемом лейкозе у мышей линии afb без введения препарата (контроль) и при трехкратных инъекциях препарата (II) из расчета 8—40 мг на мышь за одну инъекцию. В этом опыте были использованы 6-недельные мыши (15—16 г), у которых, как уже указывалось, лейкоз развивается исключительно остро. Поэтому полученные данные следует рассматривать только с точки зрения оценки влияния препарата на динамику гематологических изменений. Отчетливо видно торможение процесса нарастания как общего числа лейкоцитов, так и незрелых клеток. Рост числа незрелых клеток (гемоцитобластов) описывается формулой

$$G \approx f_1(\varphi)\, e^{\varphi t}, \qquad (2)$$

математически тождественной с формулой для количества прореагировавшего вещества в цепной разветвленной реакции. Фактор автокаталитичности для двух контрольных животных имел следующие значения: $\varphi = 2{,}5$ и 2,0 сутки$^{-1}$.

Для описания динамики нарастания гемоцитобластов у опытных животных применима формула, аналогичная полученной нами для кинетических кривых цепных разветвленных реакций в присутствии ингибиторов ([5]):

$$G \approx f_2(\varphi, \alpha, t_1)\, e^{\alpha\varphi(t-t_1)}, \qquad (3$$

где $\alpha < 1$, t_1 — время введения ингибитора после перевивки лейкоза. Произведение $\alpha\varphi = \varphi_{\text{ингиб}}$ должно быть меньшей величиной, чем φ для контрольных животных. Это означает, что скорость развития нестационарного процесса в присутствии ингибитора меньше, нежели в его отсутствие. Действительно, для двух опытных мышей мы получили значения: $\varphi_{\text{ингиб}} = 0{,}8$; 1,0 сутки$^{-1}$.

На 8-недельных мышах линии afb нам удалось наблюдать наряду с продлением жизни также обратное развитие лейкозного процесса (выздоровление) у 9 мышей из 36 при введении им препаратов (I) и (II). На рис. 2 показана динамика изменения общего количества лейкоцитов и числа гемоцитобластов в периферической крови у двух выживших опытных мышей при введении им препарата (I), который инъецировался ежесуточно в течение 5 дней в количестве 3 мг за одну инъекцию. Как видно из рис. 2, появление гемоцитобластов в периферической крови шло на фоне нормального количества лейкоцитов. Обращает на себя внимание полная нормализация крови, наступающая примерно на 14 сутки. Аналогичные наблюдения были сделаны при использовании препарата (II), который вводился семикратно в количестве 4 мг за одну инъекцию.

Изучение лейкоцитарной формулы на мазках крови, взятых в различные сроки, показывает, что нормализация выражается не только в исчез-

новении из периферической крови незрелых клеточных форм, но и в вос становлении нормального количества ранее резко упавших лимфоцитов доминирование которых характерно для здоровых мышей.

Факт, что выжившие мыши действительно болели лейкозом, устанавли вался помимо исследования методами обычной гематологии также с по мощью люминесцентной микроскопии мазков крови. Количество гемоцито бластов в крови у некоторых мышей достигало 17%.

Кроме выживаемости подопытных животных мы наблюдали у 28 мышей из общего числа 51 (линий afb и C_{57}), получавших ингибиторы, продлени жизни в 1,4 — 3,2 раза по сравнению с соответствующим контролем. При применении препарата (III) на мышах C_{57}, в свою очередь, наблюдались слу чаи нормализации крови и костного мозга (рис. 3). Количество незрелых клеток в разгар процесса поднималось при этом до 21%, т. е. при пересчете на 1 мм³ крови 4800 элементов.

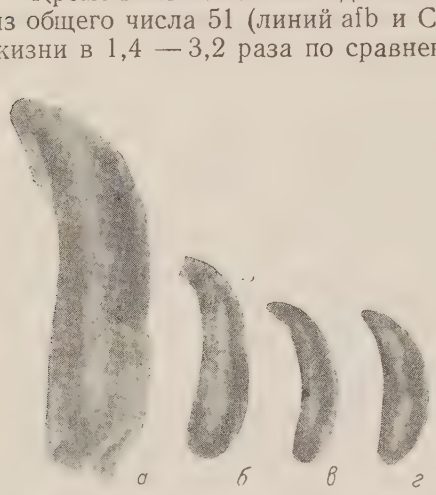


Рис. 4. Селезенка у мышей C_{57}. *а* — контрольная нелеченная мышь, 8-й день после перевивки; *б*, *в* — здоровые мыши; *г* — леченная мышь, 16-й день после перевивки, препарат (II)

У мышей линии C_{57} размеры селезенки являются отчетливым показателем интенсивности лейкозного процесса. У нелеченных мышей селезенка оказывалась резко увеличенной, размеры же селезенки у опытных мышей оставались обычно в пределах нормы (рис. 4).

В результате проведенных исследований нам удалось получить на 8-недельных мышах линии afb в 25% случаев выздоровление от лейкоза, в 36% случаев продление жизни в 1,5—2 раза. На мышах линии C_{57} в 63% случаев наблюдалось продление жизни в 1,4—3,2 раза (в отдельных случаях с нормализацией крови и клеточного состава костного мозга).

Большой интерес представляют результаты опытов, в которых мы пытались повторно вызвать лейкоз у вылеченных мышей. Все вылеченные мыши оказались резистентными к повторным прививкам лейкоза. Эта устойчивость сохраняется уже длительное время (6 месяцев). Более того, следующее поколение животных, полученное от скрещивания этих мышей, также оказалось резистентным по отношению к перевиваемому лейкозу.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости развернуть широкие исследования противоопухолевой активности сильных нетоксичных ингибиторов цепных окислительных процессов (в первую очередь типа пищевых антиокислителей). Если общая концепция, которая позволила начать эту работу, окажется правильной, то можно ожидать, что предложенный нами класс химиотерапевтических средств окажется эффективным для весьма широкого спектра злокачественных опухолей.

Авторы выражают благодарность З. Д. Шостакович и И. И. Пелевиной (Лаборатория анизотропных структур АН СССР) за помощь при проведении экспериментов, а также Е. Е. Погосянц (Институт экспериментальной патологии и терапии рака АМН СССР) за предоставление лейкозных штаммов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР

Поступило
5 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934. [2] У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, 1948. [3] Успехи в изучении рака, 2, ИЛ, 1956; W. Gordy, Simposium on Information Theory in Biology Gatlinburg, 1956. [4] А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947. [5] Н. М. Эмануэль, ДАН, 95, 603 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН и Р. Ш. ШАФЕЕВ

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КСАНТОГЕНАТА В УСЛОВИЯХ ФЛОТАЦИИ

Неравномерность распределения реагента на частицах минералов во флотационной пульпе может возникнуть как в результате различной сорбционной активности обнажаемых поверхностей минералов, так и за счет многочисленных вторичных воздействий во флотационном процессе. Адсорбционно-химическое воздействие среды, в которой находятся разрушенные кристаллы, стремится свести к минимуму энергетическую неравномерность поверхности. Скорость такого воздействия даже для двух частиц одного разрушенного кристалла не одинакова. Вероятно это вызывает наблюдаемую неравномерность сорбционных свойств частиц одного минерала во флотационной пульпе. Мы изучали изменение электрохимического потенциала между двумя частицами одного кристалла пирита, как в дистиллированной воде, так и в растворе (0,001%) бутилового ксантогената. Измерения при перемешивании среды производились катодным вольтметром типа А4М2, высокоомный вход которого обеспечивает минимальную поляризацию электродов из пирита. Результаты измерения потенциала во времени показаны на рис. 1. Максимумы на кривых соответствуют наибольшему различию энергетического состояния поверхности пирита, помещенного в жидкую среду, за счет адсорбционно-химического воздействия среды на поверхность минерала. Максимум на кривой, полученной при измерении в растворе бутилового ксантогената, несколько меньше и наступает быстрее, что подчеркивает значительное влияние растворов ксантогенатов на электрохимический потенциал сульфидных минералов.

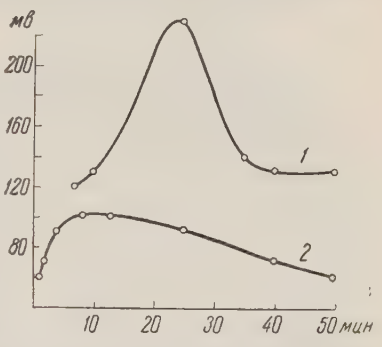


Рис. 1. Изменение потенциала между двумя частицами пирита. *1*— в дистиллированной воде, *2* — в растворе бутилового ксантогената

Сульфидные минералы в большинстве случаев являются полупроводниками с электронной проводимостью. Поэтому измеряемый электрохимический потенциал является чувствительным индикатором физико-химических процессов, протекающих на поверхности сульфидов. В результате постоянного перемешивания при флотации как адсорбционно-химический состав, так и состав поверхностных соединений сульфидных минералов претерпевают частые изменения вследствие меняющихся механических, аэрогидродинамических и адсорбционно-химических воздействий.

Изменения в диффузном слое вызывают возникновение градиента адсорбционно-химических свойств поверхности частицы, который непрерывно изменяется во времени и, вероятно, оказывает влияние на характер распределения реагентов по поверхности частиц минералов. Столкновения

частиц минералов, происходящие при перемешивании флотационной пульпы, также вызывают значительные изменения в адсорбционно-химическом слое на поверхности минерала в зоне соударения. При столкновении сульфидных частиц в пульпе возникают импульсы тока, которые в некоторых случаях достигают выше одного миллиампера. Это также накладывает отпечаток на характер распределения реагента по поверхности.

Важную роль в механизме перераспределения реагента (в частности, ксантогената) играют электрохимические процессы на поверхности сульфидных минералов. Это было неоднократно изучено в теории гидрометаллургических процессов ([1], [2]), затем была замечена возможность перемещения

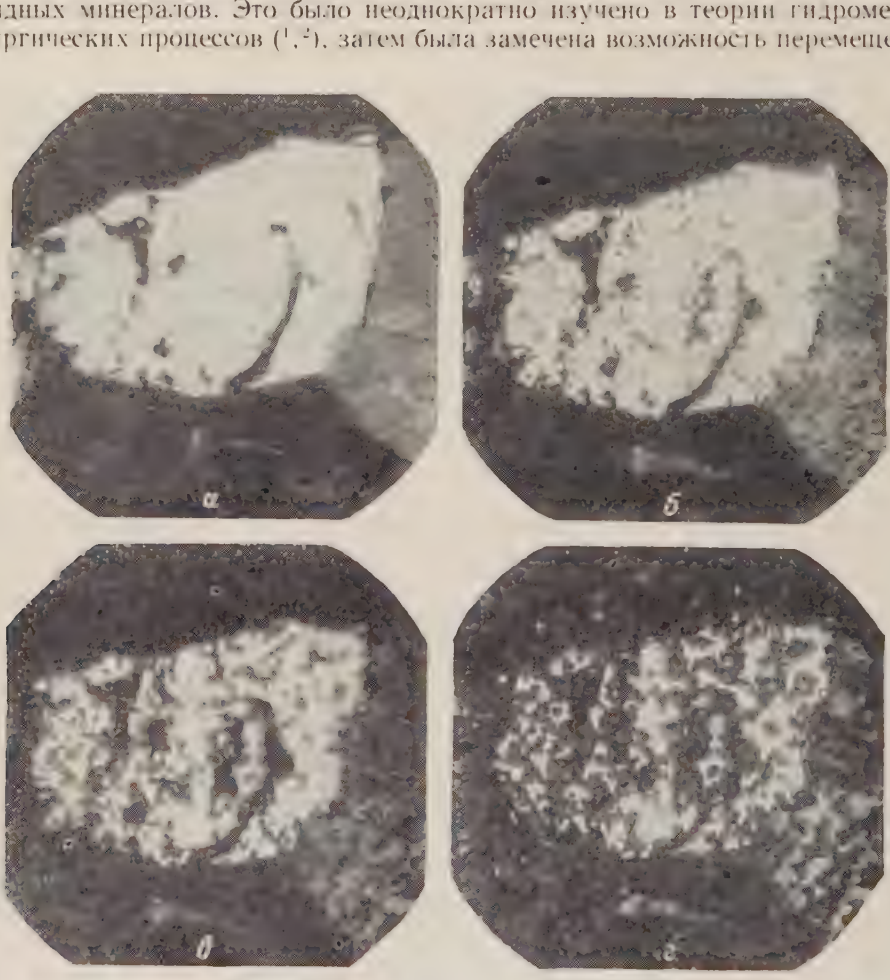


Рис. 2. Распределение катодных участков на поверхности галенита, установленное методом катодной поляризации. *а* — поляризация отсутствует, *б* — время поляризации 1 мин., *в* — время поляризации 10 мин., *г* — время поляризации 30 мин.

ксантогената по поверхности минералов ([3], [4]). При помощи известной в коррозионных исследованиях методики индикации катодных участков ([5]) нам удалось обнаружить существование и распределение катодных участков на свежеобнаженных поверхностях многих сульфидных минералов. На рис. 2 показаны микрофотографии катодных участков на грани кристалла галенита. Индикация катодных участков была получена катодной поляризацией в 0,2 *М* растворе сернокислой меди. Напряжение при поляризации равнее 0,7 в, силе тока 4,3 ма и продолжительность 1, 10, 30 мин. Округленный поперечник свежеобнаженной поверхности галенита составлял 5 мм.

Можно считать установленным влияние на распределение реагента по поверхности сульфидных минералов анодных участков поверхности. Эти участки поверхности создают электросиловые поля, которые, в свою очередь, оказывают существенное влияние на изменение качественного состава адсорбционно-диффузного слоя по поверхности минеральной частицы, а следовательно, и на распределение реагента на этих гранях. На основании неоднократных исследований ([6,7]) можно ожидать, что электрохимическая работа катодно-анодных участков на поверхности сульфидных минералов, даже в очень разбавленных электролитах, будет проходить со слабым омическим контролем, что вызвано значительной поверхностной проводимостью адсорбционного слоя минерала.

Попадая в зону действия электросиловых полей поверхности минерала, обусловленных существованием катодно-анодных участков, ионы ксантогената испытывают ориентирующее действие градиента этих полей и располагаются преимущественно в зоне анодных участков.

Далее с помощью радиоактивных изотопов нами показана возможность закрепления ксантогената на галените при глубоких отрицательных потенциалах поверхности (до —1,4 в), причем, чем выше концентрация раствора ксантогената, тем меньше чувствуется зона изоэлектрического состояния поверхности. На рис. 3 показано закрепление этилового ксантогената в зависимости от изменения потенциала галенитового электрода. Изоэлектрическая зона для галенита наступает при потенциалах порядка —0,2÷—0,4 в.

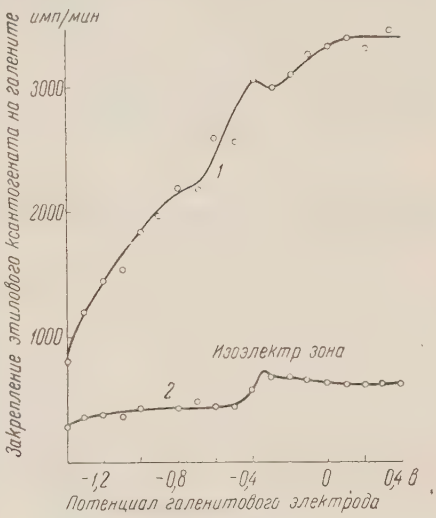


Рис. 3. Закрепление этилового ксантогената в зависимости от потенциала поверхности галенита. Концентрация этилового ксантогената: *1* — $1 \cdot 10^{-5}$ %, *2*—$1 \cdot 10^{-7}$%

Разность потенциала между катодным и анодным участками на сульфидных минералах достигают нескольких десятых вольта. По данным исследований некоторых авторов потенциал между окисленной и неокисленной поверхностью галенита может составлять до 0,4 в ([8]).

В зоне анодных участков, где наблюдается повышенная концентрация ксантогената, достигающая в пересчете на единицу поверхности несколько монослоев, может иметь место обратная ориентация молекул ксантогената, возможность которой доказана физико-химическими исследованиями ([9]).

В зоне анодных участков, вероятно, следует ожидать проявления восстановительных свойств ксантогенатов, а образующийся при этом диксантоген может либо экранировать анодный участок, изменяя его потенциал, либо перемещаться на участки поверхности с изоэлектрическим состоянием, или же вообще покидать поверхность минерала. В катодных участках можно предполагать менее устойчивое закрепление ксантогената вследствие наличия электрических сил отталкивания, ослабляющих связь адсорбированного поверхностью ксантогената.

Заряд границы жидкость — газ достигает нескольких десятых вольта при адсорбции на этой границе поверхностно-активных веществ ([10]). Поэтому изменение диффузного слоя и связанное с ним перераспределение реагентов может быть вызвано влиянием границы жидкость — газ воздушного пузырька. Такое влияние пузырька воздуха начинается даже на расстоянии десятых долей миллиметра.

В условиях флотации под влиянием электрохимических факторов происходит перераспределение ксантогената как на поверхности частиц сульфидов, так и между отдельными частицами.

Поступило
16 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Плаксин, В. В. Суслова, Сов. золотопром., № 9 (1936). [2] И. Н. Плаксин, Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами, 1937. [3] M.D. Hassialis, C.C. Myers, Mining Eng., №11, 961 (1951). [4] В. И. Классен, Цветные металлы, № 7 (1957); В. И. Классен, Л. П. Старчик, ДАН, **115**, № 6 (1957). [5] Е. Н. Палеолог, Г. В. Акимов, Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, Сб. статей, 1950, 235. [6] И. Л. Розенфельд, Т. И. Павлуцкая, ЖФХ, **30**, в. 6 (1956). [7] Д. А. Фридрихсберг, Сборн. Электрокинетические свойства капиллярных систем. Изд. АН СССР, 1956. [8] И. Уорк, Принципы флотации, 1943. [9] В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ЖФХ, **31**, в. 6 (1957). [10] А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, М. А. Герович, ЖФХ, **30**, в. 7 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ГЕОГРАФИЯ

А. И. ТИХОМИРОВ

СЕЙШЕВЫЕ ТЕЧЕНИЯ В ПРОЛИВАХ ЯКИМВАРСКОГО ЗАЛИВА ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА (НАБЛЮДЕНИЯ 1957 г.)

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 15 III 1958)

Течения в озерах, вызванные сейшами, — явление давно известное. Однако в литературе данные о периодических течениях с переменным направлением почти совершенно отсутствуют.

Течения при сейшах особенно заметно проявляются в проливах под воздействием водных масс смежных водоемов. Такие периодические течения

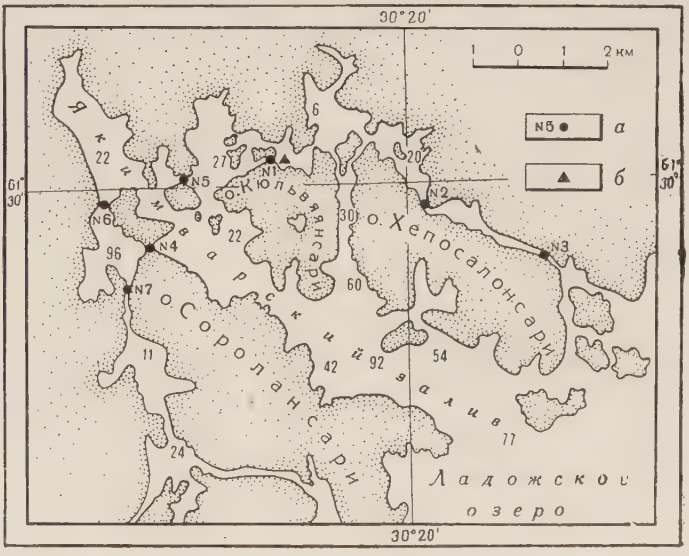


Рис. 1. Якимварский залив. *а* — № станции, *б* — микролимниграф

переменного направления наблюдались нами в шхерном районе Якимварского залива Ладожского озера, на станциях №№ 1—7 (см. рис. 1). Наиболее выраженная периодическая смена течений была замечена в проливе, ширина которого составляет 12 м, при наибольшей глубине 3,1 м и поперечном сечении 25 м² (станция № 1).

При производстве измерений течений через пролив натягивался створный трос, к которому вплотную крепилась лодка носом и кормою. Посредством измерения течений на различных горизонтах было определено, что течение установившегося направления проявляется в проливе по всему поперечному сечению. Наблюдения над сменой течения велись на глубине 1,2—1,5 м визуально по положению морской вертушки, которая хорошо видна на этой глубине. Когда вертушка занимала перпендикулярное положение к оси пролива, фиксировался момент смены направления течения.

Таблица 1

Наблюдения сейшевого течения на станции № 1 31 VIII 1957 г.

Время установившегося течения	Продолжительность полупериода, (мин.)	Время измерения течения	Азимут течения	Скорость течения (м/сек)	Температура воды (°С)	Направление и скорость ветра (м/сек)	Температура воздуха (°С)
13 ч.10 м.—13 ч.45 м.	35	13 ч.30 м—13 ч.36м.	230	0,78	—	ВСВ 5,3	—
		13 ч.40 м—13 ч.44 м	240	0,31	—	—	—
13.45—14.18	33	13.47—13.52	45	0,60	14,7	ВСВ 4,6	—
14.18—14.48	30	14.20—14.26	235	0,63	—	ВСВ 4,3	—
14.48—15.21	33	14.48—14.54	45	0,49	14,9	ВСВ 4,0	17,6
		14.57—15.02	50	0,62	—	—	—
		15.10—15.15	60	0,72	14,8	ВСВ 3,8	—
15.21—15.51	30	15.21—15.26	240	0,58	14,8	ВСВ 3,5	17,1
		15.36—15.41	240	0,41	15,7	ВСВ 5,3	—
15.51—16.20	29	15.51—15.56	60	0,40	15,0	ВСВ 3,4	17,1
		16.05—16.10	50	0,61	14,7	ВСВ 2,7	—
		16.17—16.20	—	0,04	—	ВСВ 3,4	—
16.20—16.52	32	16.22—16.27	240	0,50	14,9	ВСВ 3,0	16,5
		16.32—16.37	232	0,73	15,7	ВСВ 3,0	16,2
16.52—17.18	26	16.52—16.58	50	0,26	15,3	ВСВ 3,1	15,8
		17.05—17.10	46	0,48	14,7	ВСВ 2,6	15,0
17.18—17.48	30	17.20—18.48	240	0,44	15,7	ВСВ 2,4	15,0
17.48—18.15	27	17.50—18.15	60	0,49	14,6	ВСВ 2,1	14,8

Средний полупериод течения 30,5 мин. Средняя скорость течения 0,55 м/сек.

31 VIII на станции № 1 при скорости ветра 2—5 м/сек происходила смена течения с периодом в один час (см. табл. 1 и рис. 2). На рис 2*а* течение юго-западного направления изображено выше, а северо-западного — ниже

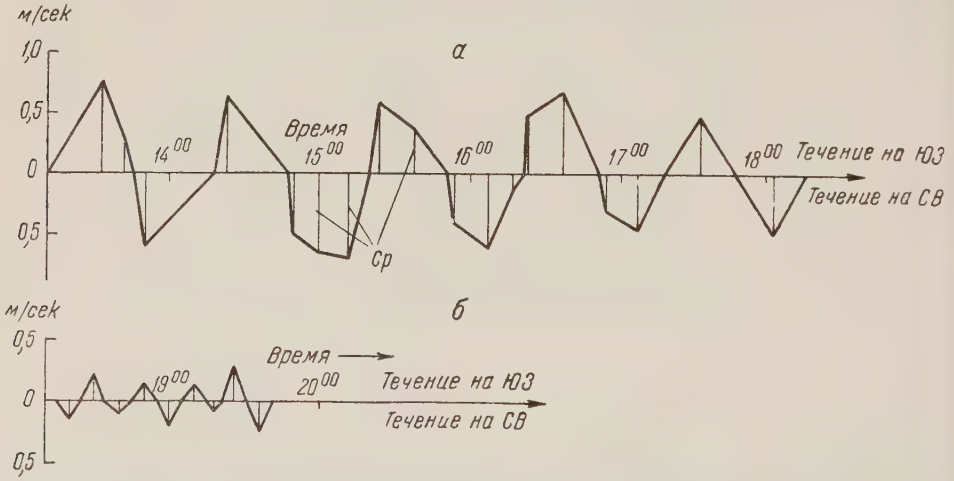


Рис. 2. Графики периодического течения переменного направления на станции № 1. *а* — 31 VIII 1957 г., *б* — 1 IX 1957 г. *Ср* — средняя скорость течения за все время наблюдения

горизонтальной оси. Измеренные скорости течения обоих направлений в начале, в середине и в конце фазы показывают, что в средний момент фазы она бывает наибольшей.

При скорости ветра 1,0—1,5 м/сек и штилевой погоде на станции № 1 устанавливается течение с периодом 20 мин. (см. рис. 2*б*). Средняя скорость течения равна 0,17 м/сек. При смене направления течения происходило колебание температуры воды на 0,7°.

11 VIII на станции № 1 наблюдалось течение, направление которого менялось через 30 мин. В 30—35 м восточнее в это же время велась запись колебания уровня микролимниграфом. Запись микролимниграфа отражает сейшевые колебания уровня с периодом 20 мин. Наряду с ними можно

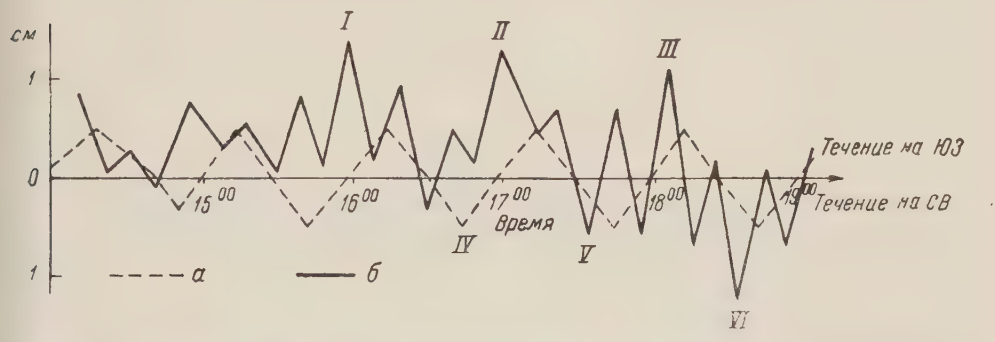


Рис. 3. Графики периодического течения переменного направления (*а*) и колебания уровня (*б*) на станции № 1 11 IX 1957 г. *I* — *VI* — пики уровня часовой сейши

отметить пики уровня I, II, III, IV, V, VI, которые относятся к часовой сейше. На рис. 3 вдоль горизонтальной оси отмечены моменты смены направления течения и пунктирной линией схематично изображено развитие течения без учета воздействия на него 20-минутной сейши. Сопоставление периода колебания уровня по лимниграмме с периодом течения переменного направления свидетельствует о том, что последнее по своей природе является «сейшевым» течением. Из этого же рисунка видно, что в моменты экстремальных значений уровня скорость течения равняется нулю. Последнее обстоятельство подтверждает теоретические предпосылки взаимосвязи сейшевого колебания уровня с сейшевым течением ([1]).

Поступило
12 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Дж. Праудмэн, Динамическая океанография, ИЛ, 1957.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ГЕОЛОГИЯ

Л. А. НЕВЕССКАЯ

СМЕНА КОМПЛЕКСОВ ДВУСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКОВ ЧЕРНОГО МОРЯ В ПОЗДНЕЧЕТВЕРТИЧНОЕ ВРЕМЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 25 I 1958)

Экспедициями Института океанологии АН СССР в 1955 и 1956 гг. был получен массовый материал по фауне моллюсков верхнечетвертичных отложений мелководной области дна Черного моря.

Изученный материал относится ко второй половине новоэвксинского и собственно черноморскому этапам развития Черноморского бассейна. Просмотренные колонки (более 70) взяты главным образом из области открытой части моря, а также из Керченского пролива, Таманского залива и южной части Азовского моря. Фауна отбиралась из каждых 10 см колонки (длина колонок в среднем около 3 м). При этом отмечались общее число раковин в слое, относительное количество экземпляров каждого вида (на основании чего выделены руководящие, характерные и редкие формы для каждого слоя), характер захоронения и т. д. Затем данные по каждой колонке и по колонкам из различных участков были сопоставлены.

В составе новоэвксинской фауны и фауны современного Черного моря (в узком смысле) нет ни одного общего вида. Часть новоэвксинских видов вымерла (Monodacna pontica Eichw., Adacna euxinica sp. nov.), часть живет и сейчас, но в опресненных дельтовых участках и в пресных бассейнах (Dreissena polymorpha Pall.). Смена фауны каспийского облика средиземноморской происходила постепенно. Это явление, показаное А. Д. Архангельским и Н. М. Страховым [1] для глубоководной области Черного моря, хорошо подтверждается на примере прибрежных донных комплексов.

В первую очередь вселились те виды, которые выносят большие изменения солености — не только количественные, но и качественные (Cardium edule L., Abra ovata (Phil.), Lentidium maeoticum (Mil.), затем Mytilaster lineatus (Gm.), Loripes lacteus L., Cardium exiguum (Gm.) — и максимум распространения которых в настоящее время падает на участки наиболее пониженной, часто изменчивой солености, понижающейся до 3—5‰ (северная часть Керченского пролива, Таманский залив, Азовское море, лиманы Черного моря). Затем появляются виды, которые, будучи ныне распространены в открытой части моря (Venus gallina L., Mytilus galloprovincialis Lmk.) часто встречаются и в менее соленых водах (Керченский пролив, Одесский залив и др.). В последнюю очередь вселились виды, максимум распространения которых сейчас падает на участки с нормальной для открытой части Черного моря соленостью (17—19‰),— Pitar rudis (Poli), Gafrarium minima (Mont.), Divaricella divaricata (L.). Вместе с тем вытеснение солоноватоводных видов произошло не внезапно, а постепенно, и еще некоторое время после начала миграции средиземноморских форм были распространены новоэвксинские виды: Dreissena polymorpha (Pall.), Monodacna pontica (Eichw.).

Наличие тесной зависимости смен фауны от изменений солености говорит о решающем значении последней, а именно ее постепенного повышения.

Грунт и глубина не менялись значительно в течение позднечетвертичного времени, так что их влияние было только второстепенным.

Изучение материала показало, что увеличение солености черноморских вод идет и до настоящего времени, так как процесс проникновения средиземноморских форм происходит доныне (Mactra corallina L.).

Намечается несколько этапов развития моллюсков Черного моря в позднечетвертичное время, что позволяет выделить ряд стратиграфических единиц. Новоэвксинский горизонт характеризуется фауной исключительно каспийского типа, а черноморский — наличием средиземноморских форм. Черноморский горизонт может быть подразделен на три подгоризонта: бугазский, древнечерноморский и новочерноморский. В бугазском подгоризонте преобладают новоэвксинские виды, но появляются редкие средиземноморские элементы. Для низов древнечерноморского подгоризонта (витязевские слои) характерно широкое распространение эвригалинных видов: Cardium edule L., Lentidium maeoticum (Mil.), Abra ovata (Phil.), для верхов (каламитские слои) значительно менее эвригалинных: Venus gallina L., Spisula subtruncata Costa, Mytilus galloprovincialis Lmk. Новочерноморский горизонт начинается с массового появления стеногалинных для Черного моря видов: Divaricella divaricata (L.), Gafrarium minima (Mont.), Pitar rudis (Poli).

Число родов и видов с течением времени возрастает, так как количество вытесненных или вымерших видов значительно меньше числа мигрировавших из Средиземного моря: в новоэвксинское время насчитывалось 3 рода и 5 видов пластинчатожаберных моллюсков, в черноморско-эвксинское (бугазский подгоризонт) — соответственно 5 и 7, а в новочерноморское — более 20 родов и 30 видов.

По мере появления все новых пришельцев происходило перераспределение видов и изменение донных комплексов. В новоэвксинское и бугазское время во всей прибрежной области открытой части Черного моря существовал один и тот же комплекс Dreissena — Monodacna, в древнечерноморское время он сменяется несколькими комплексами, которые не обособляются резко друг от друга вследствие их олигомикстного характера (Cardium edule — Spisula, C. edule — Venus, C. edule — Mytilus); расположение этих комплексов было ограничено характером грунта. В дальнейшем комплексы все резче обособляются и в новочерноморское время у открытых берегов развиты два резко отличных комплекса: комплекс Divaricella — Venus на глубинах до 16—18 м на песчаных грунтах и комплекс Gafrarium — Pitar на глубинах 26—30 м на илисто-песчаных грунтах. В промежуточной зоне развит промежуточный комплекс.

На фоне общей картины изменения фауны развитие отдельных комплексов идет различным путем. Так, на песчаных грунтах и песке с примесью ила комплекс Cardium edule — Venus или C. edule — Venus — Lentidium переходит в комплекс Divaricella — Venus — Spisula за счет массового развития Divaricella divaricata (L.) и Spisula subtruncata Costa и вытеснения Cardium edule L. и отчасти Lentidium maeoticum (Mil.) на другие биотопы Cardium edule L.—в лиманы и в опресненные участки, где развиты песчано-илистые и илистые грунты, Lentidium maeoticum (Mil.) — в опресненные участки, обычно на песчаные грунты. На илисто-песчаных грунтах комплексы Cardium edule — Spisula и C. edule — Mytilus переходят в комплекс Gafrarium — Pitar — Spisula, за счет широкого развития Gafrarium minima (Mont.) и Pitar rudis (Poli) и вытеснения Cardium edule L. и Mytilus galloprovincialis Lmk. на другие биотопы.

Переходные слои (витязевские слои древнечерноморского подгоризонта) содержат своеобразный комплекс, который не представляет просто смесь новоэвксинской и современной черноморской фаун, основными компонентами являлись виды, не существовавшие в новоэвксинское время в черноморской области, но не встречающиеся и сейчас в большом количестве в открытой области моря. Это — эврибионтные формы (Cardium edule L., Abra ovata (Phil.), Lentidium maeoticum (Mil.), которые, вселившись из

Средиземного моря в бассейн с солоноватоводной фауной, быстро и широко распространились, значительно потеснив местные формы. Они заняли не только прибрежную область, но и область развития «древнего мидиевого ила», т. е. относительно глубоководную область, где сейчас эти виды редки или совсем не встречаются.

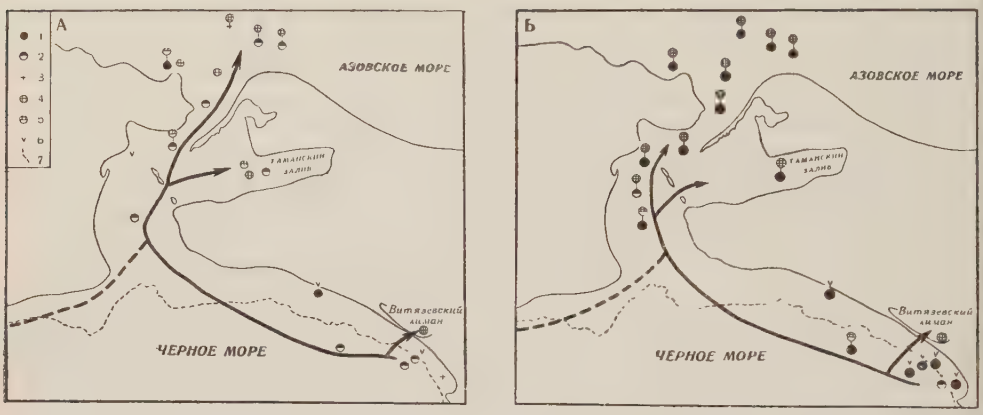


Рис. 1. Распространение Abra ovata (Phil.) (*А*) и Cardium edule L. (*Б*) в древнечерноморское и новочерноморское время. *1—3* — относятся к древнечерноморскому времени; *4—6* — к новочерноморскому; *1* и *4* — биотопы, на которых данный вид являлся руководящим видом; *2* и *5* — биотопы, на которых данный вид был характерной формой; *3* и *6* — участки, где данный вид встречался редко; *7* — 20-метровая изобата. Стрелка указывает, в каком направлении происходило перемещение максимума распространения представителей вида

В дальнейшем при появлении новых средиземноморских иммигрантов, лучше приспособленных к определенным условиям (солености, грунту, глубине и т. д.), эти формы были вытеснены в те места, которые оказались неблагоприятными для поселения других видов (лиманы Черного моря, Азовское море) (рис. 1 *А* и *Б*). Вытеснение мидиевого биоценоза фазеолиновым, скорее всего, тоже было обусловлено биотическими причинами, а не значительным изменением глубин, как считали А. Д. Архангельский и Н. М. Страхов (1).

Эврибионтные формы оказались менее устойчивыми при конкуренции с более специализированными стенобионтными видами.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
28 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов, Геологическое строение и история развития Черного моря, Изд. АН СССР, 1938.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ГЕОЛОГИЯ

П. П. СМОЛИН

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ МЕТАМОРФИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ НА КОНТАКТЕ ПОСЛЕЮРСКИХ СУБЩЕЛОЧНЫХ ИНТРУЗИЙ И КЕМБРИЙСКИХ ДОЛОМИТОВ АЛДАНА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 24 III 1958)

Верхний структурный ярус Центрального Алдана (северная часть Алдано-Тимптонского водораздела) сложен нижнекембрийскими доломитами мощностью до 400 м и среднеюрскими пресноводными терригенными отложениями, мощностью около 450 м, которые горизонтально залегают на пенепленизированном докембрийском фундаменте. Преимущественно в доломитах локализуются многочисленные послеюрские интрузии, широко известные по работам Ю. А. Билибина ([1,2]) и М. Б. Бородаевской ([3]). Эти интрузии, представленные в основном щелочноземельными сиенитами, образуют разнообразные по размерам и форме тела силлы, дайки, штоки, нередко классические лакколиты. Сведения о контактном метаморфизме доломитов под воздействием послеюрских интрузий, помимо вышеупомянутых работ и статьи Е. П. Леоновой ([5]), приведены также в нашей работе ([6]), где описаны редкие метаморфические породы — бруситовые мраморы. В дальнейшем детальные исследования контактных ореолов около сорока интрузий позволили установить здесь метаморфическую зональность и ее изменение в зависимости от размеров, формы и состава интрузий. Эти материалы представляют интерес как типичный пример контактного метаморфизма доломитов, так как карбонатная составляющая исходных пород, даже в мергелистых и кремнистых разностях, представлена одним доломитом, а отсутствие регионального метаморфизма и наличие четких контактных ореолов позволяет легко проследить переходы от сильно метаморфизованных к неизмененным породам.

На примере крупного (1,2 × 3,0 км) лакколита гольца Шаман (верховья р. Джеконды) и некоторых других интрузий обосновано выделение двух основных зон в полной метаморфической зональности: зоны контактово-реакционного метасоматоза, расположенной в непосредственном контакте сиенитов и доломитов, и внешней зоны нормального метаморфизма. Во внутренней зоне обнаруживается метасоматическая зональность контактных пород, тогда как в полосчатой перемежаемости мраморов и кальцифиров внешней зоны отсутствует какая-либо определенная направленность, а колебания в содержании метаморфических силикатов хорошо увязываются с количественными изменениями терригенной примеси в осадочном разрезе.

Схема типичной полной зональности контактных ореолов приведена в табл. 1. В этой схеме, помимо закономерно пространственно сочетающихся двух основных зон с их внутренними подразделениями, указаны также редкие признаки ассимиляции доломитов, встреченные в виде остроугольных диопсидовых ксенолитов в сиенитах г. Шаман, а также жильные скарны, представленные окварцованными андрадитсодержащими породами, залегающими в малоизмененных доломитах в районе пос. Лебединого.

Общая мощность внутренней зоны контактных ореолов иногда достигает нескольких десятков метров (восточный склон г. Шаман), но обычно не превышает первых метров. Обычно скарны самым тесным образом приурочены к непосредственному контакту и сопровождаются с внутренней и внешней стороны менее измененными породами. В эндоконтакте — это метасоматические плагиоклазовые прожилки, в которых плагиоклаз (№№ 35—60) замещает ортоклаз сиенитов, или породы, сложенные гранатом, близким

к гроссуляру, и скаполитом дипирового состава (г. Шаман). Такие образования, в соответствии с представлениями Д. С. Коржинского (4), следует отнести к околоскарновым породам. С внешней стороны скарны сопровождаются кальцифирами, в которых в основной кальцитовой массе рассеяны

Таблица 1

Типичная полная зональность контактных ореолов

	Зоны	Подзоны		Типоморфные породы	
Эндоконтактные образования	Сиениты с признаками ассимиляции	Единичные локальные проявления в неизмененных сиенитах		Существенно-диопсидовые ксенолиты	
Экзоконтактные образования	Зона контактово-реакционного метасоматоза	Внутренняя подзона частичного метасоматоза		Околоскарновые породы. Плагиоклазовые прожилки, гранатово-скаполитовые породы (с устойчивыми реликтовыми минералами сиенитов)	
		Подзона сплошного метасоматоза	Пояс граната	Скарны (без устойчивых реликтов первичн. минер.)	Известковые скарны, преимущественно гранатово-пироксеновые
			Пояс диопсида		Магнезиальные скарны, преимущественно флогопитово-диопсидовые
			Пояс форстерита		Магнезиальные скарны шпинелево-форстеритовые и гумитовые
		Внешняя подзона частичного метасоматоза		Околоскарновые кальцифиры. Преимущественно шпинелево-форстеритовые (с остаточным кальцитом)	
	Зона нормального метаморфизма	Подзона полной дедоломитизации и магматогенного раздоломичивания		Мраморы и нормально-метаморфиз. кальцифиры	Апоперидотовые бруситовые мраморы, шпинелево-форстеритовые кальцифиры и вторичные кальцитовые мраморы
			Подзона вторичной доломитизации		Вторичные доломитово-кальцитовые и доломитовые мраморы
		Подзона частичной дедоломитизации			Первичные доломитовые мраморы, тремолитовые и тальковые кальцифиры, протобруситовые мраморы
	Жильные скарны	Локальные проявления в разных зонах контактных ореолов и в неизмененных доломитах		Кварцсодержащие известковые скарны, ассоциирующие с золоторудными проявлениями	

форстерит, шпинель, иногда гумит, флогопит. Такие породы, участвующие в метасоматической контактово-реакционной зональности, в отличие от метаморфических кальцифиров внешней зоны и по аналогии с околоскарновыми породами, были названы околоскарновыми кальцифирами. Внутри скарнов удалось выделить лишь три основных зоны: 1) известковые скарны (гранатовые, гранатово-салитовые, салитово-эпидотовые), развитые преимущественно в эндоконтакте и включающие замещаемые реликты сиенитов; 2) магнезиальные экзоскарны шпинелево-диопсидовые, флогопитово-диопсидовые, роговообманково-диопсидовые; 3) внешнюю зону магнезиальных экзоскарнов шпинелево-форстеритовых, флогопитово-форстеритовых, гумитовых. Эти три зоны по типоморфным минералам были названы соответственно поясами граната, диопсида и форстерита. Местами (г. Зверева) экзоскарны полосообразно замещаются более поздними минералами, чаще всего пространственно сопровождающими наложенное магнетитовое оруденение — актинолит-тремолитом (преимущественно близким к тремолиту), а также

тальком и серпентином. Наиболее распространены среди скарнов флогопитово-диопсидовые породы, встреченные во всех контактных ореолах, где вообще обнаружены скарны, тогда как породы пояса форстерита обнаруживаются не всегда, может быть, в связи с недостаточной обнаженностью, а известковые скарны пояса граната иногда определенно выпадают из разреза.

Внешняя нормально-метаморфическая зона достигает иногда в контактных ореолах крупных интрузий ширины более километра и мощности в несколько сот метров (южный склон г. Шаман). Внутренняя ее зональность в основном отражает прогрессивное повышение температуры в направлении к интрузиям, что проявляется в характере дедоломитизации. Наиболее типичные породы внутренней подзоны — пенкатиты — возникли в результате полной дедоломитизации, термического разложения доломита на агрегат периклаза и кальцита с молекулярным отношением этих минералов как 1:1, с последующим замещением периклаза волокнистым бруситом, образующим очень характерные псевдоморфные агрегаты. При температурах же, господствовавших во внешней подзоне, осуществлялась лишь частичная дедоломитизация — доломит сам по себе был здесь термически устойчив и разлагался лишь в контакте с терригенными примесями, образуя нерастворимые магнезиальные минералы и кальцит. По распространению рассеянных метаморфических силикатов можно наметить более дробную зональность внешней подзоны — в самых внешних ее частях в доломитовых мраморах присутствует тальк, сменяющийся ближе к контакту тремолитом, а затем форстеритом. В доломитовых мраморах внешней подзоны также иногда проявляется брусит (г. Белая Гора), однако здесь он ассоциируется с тремолитом и образуется в условиях термической устойчивости доломита за счет непосредственного замещения его агрегатом пластинчатого брусита и кальцита. Такие бруситовые мраморы, описанные нами более подробно для района Сатки ([8]), в отличие от апопериклазовых мраморов внутренней подзоны, были названы протобруситовыми. Размеры подзон полной и частичной дедоломитизации варьируют даже в пределах одного контактного ореола в зависимости от положения эрозионного среза и формы интрузии, однако в целом они примерно равны, например, на восточном склоне северной вершины г. Скарнового ширина подзоны полной дедоломитизации 150 м, а подзона доломитовых мраморов имеет ширину около 200 м.

Наряду с дедоломитизацией, хотя и в меньшей степени, на формировании метаморфической зональности сказались и процессы ретроградного метаморфизма бруситовых мраморов. Довольно типично для алданских контактных мраморов выщелачивание брусита из пенкатитов с образованием предаццитов (бруситовых мраморов с пониженным содержанием брусита) и чисто кальцитовых мраморов. Такой процесс, аналогичный по химизму гипергенному раздоломичиванию и названный нами магматогенным раздоломичиванием, локально проявляется в разных участках подзоны полной дедоломитизации. Другое характерное изменение бруситовых мраморов, вторичная доломитизация, сходная с обычным явлением схватывания извести и заключающаяся в реконструкции доломита за счет реакции брусита и кальцита, также проявляется широко, но наиболее полно во внешних частях области развития бруситовых мраморов, где возникают вторичные доломитовые мраморы, иногда содержащие лишь очень редкие реликты брусита (южный склон г. Шаман). В связи с этим представилось целесообразным выделить также наложенную зону вторичной доломитизации.

Ю. А. Билибин ([2]) подчеркивал, что значительный термический метаморфизм, и в особенности метасоматоз с образованием скарнов, вызывают лишь щелочноземельные интрузии. Наши наблюдения не подтверждают этого. Наиболее значительные скарновые зоны встречены в контакте с щелочными сиенитами г. Шаман, а около мелких интрузий нефелиновых сиенитов (восточный и южный склоны г. Острого) происходит образование форстеритсодержащих мраморов, так же как и в контакте с щелочноземельными

интрузиями тех же размеров. Единственная особенность контактных ореолов щелочноземельных сиенитов — присутствие в них магнетитово-рудных скарнов, тогда как более щелочные интрузии ни в одном случае не сопровождаются магнетитовым оруденением. Эта закономерность может рассматриваться как поисковый критерий для магнетитового оруденения.

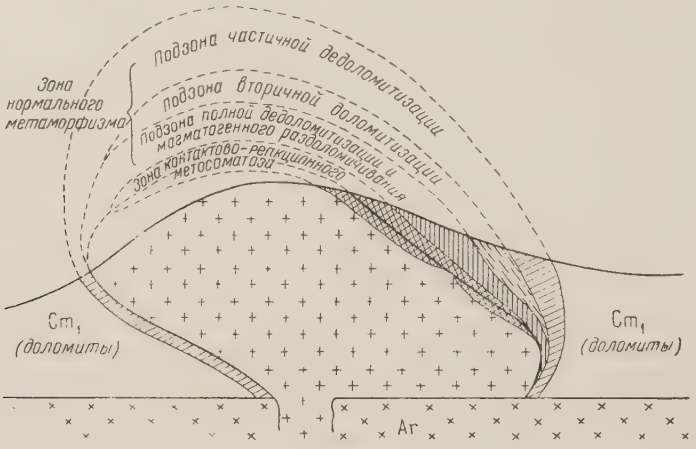


Рис. 1. Схематический разрез лакколита и образующегося около него контактного ореола

Характер наблюдающегося контактного метаморфизма доломитов находится в зависимости от размеров интрузий и положения эрозионного среза. Наиболее полная зональность проявляется в контактных ореолах крупных лакколитов, но и здесь иногда выпадает подзона сплошного метасоматоза, причем в одних случаях контактово-реакционный метасоматоз все-таки, хотя и в меньшей степени, осуществляется с образованием вместо скарнов околоскарновых кальцифиров в непосредственном контакте с эндоморфно измененными сиенитами (южный склон г. Шаман), а в других случаях совершенно неизмененные сиениты непосредственно контактируют с бруситовыми мраморами, и контактово-реакционные явления практически не наблюдаются (западный склон г. Лебединого). Подзона полной дедоломитизации даже в пределах одного массива может возникать в кровле и отсутствовать в его подошве (г. Лебединый) или крутых боковых контактах (восточная вершина г. Скарнового).

Изменения зональности в зависимости от эрозионного среза иллюстрируются схематическим разрезом контактного ореола межформационного лакколита, приведенным на рис. 1. Контактные зоны наиболее мелких лакколитов бывают вовсе лишены не только скарнов, но и бруситовых мраморов. Пластовые интрузии, даже самые мощные (до 80 м, г. Рудная), а также дайки сопровождаются лишь доломитовыми мраморами, и в контакте наименее мощных силлов возникают лишь миллиметровые хлоритово-серпентиновые оторочки с полосами легкой перекристаллизации доломита. Установленные закономерности изменения метаморфической зональности имеют значение как критерий локализации бруситовых мраморов, представляющих интерес в качестве магнезиального сырья ([7]).

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
21 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. А. Билибин, Послеюрские интрузии Алданского района, Петрография СССР, в. 10, 1941. [2] Ю. А. Билибин, Петрология Ыллымахского интрузива, М.—Л., 1947. [3] М. Б. Бородаевская, Тр. Инст. Нигризолото, в. 18 (1951). [4] Д. С. Коржинский, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в 68, сер. рудн. месторожд., № 10 (1948). [5] Е. П. Леонова, Уч. зап., Ленингр. гос. пед. инст., 72, каф. геол. и минерал., 1948. [6] П. П. Смолин, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 165, петрогр. сер. № 47 (1955). [7] П. П. Смолин, Огнеупоры, № 5 (1957). [8] П. П. Смолин, Тр. Инст. геол. рудн. месторожд. АН СССР, в. 17 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МИНЕРАЛОГИЯ

В. И. ГРЯЗНОВ

СКОРОСТНОЙ МЕТОД МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ МАРГАНЦЕВЫХ РУД ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 26 III 1958)

В составе промышленных марганцевых руд обычно насчитывается небольшое количество минералов марганца, но их определение представляет известные трудности. Сложность диагностики обусловлена коллоидальным происхождением руд, тонкодисперсным состоянием минералов, присутствием нескольких минералов, близких друг к другу по внешнему виду и некоторым свойствам.

В настоящее время для изучения окисных руд марганца с большим успехом применяются минералографические, рентгенометрические и термические исследования, однако все перечисленные методы трудоемки, требуют наличия специалистов и довольно сложной аппаратуры.

Таблица 1

Электрическое удельное сопротивление некоторых минералов марганца (по литературным данным)

Минерал	Удельное сопротивление, ом.см	Литературный источник
Пиролюзит	$1{,}6 \cdot 10^2$	(5)
	$1 \cdot 10^2 — 1 \cdot 10^3$	(6)
MnO_2 синтетич.	6; $1 \cdot 10^2$	(1)
Манганит	1,25; 1,8; 2,5; 4; 6; $2{,}5 \cdot 10^1$; $3{,}6 \cdot 10^1$; $5 \cdot 10^1$	(4)
Псиломелан	6; $2{,}5 \cdot 10^1$; $2{,}5 \cdot 10^1$; $1{,}25 \cdot 10^2$; $7 \cdot 10^3$; $>6 \cdot 10^5$	(4)
Браунит	$1{,}6 \cdot 10^1$; $2{,}5 \cdot 10^1$; $2{,}5 \cdot 10^1$; $5{,}0 \cdot 10^1$; $1{,}10^2$; $1{,}25 \cdot 10^2$	(4)

Между тем, нередко возникает потребность в производстве массовых минералогических определений руд. При геологической разведке морских осадочных месторождений марганца важно бывает установить границы пиролюзитовой и манганитовой зон, так как наиболее высококачественные малофосфористые руды обычно относятся к пиролюзитовой зоне ([2]). Известно также, что для химической промышленности необходимы пиролюзитовые марганцевые руды с высоким содержанием двуокиси марганца (более 80%).

Для выделения пиролюзитовых руд в условиях Никопольского марганцевого месторождения, где главными рудообразующими окисными минералами являются пиролюзит, манганит и коллоидальный псиломелан, Г. Я. Туровским и автором настоящей статьи применен метод скоростной диагностики минералов по электропроводности.

Следует отметить, что сведения об электропроводности минералов марганца немногочисленны и противоречивы. Так, например, в «Справочнике для геологов по физическим константам»([1]) электрические свойства окисных минералов марганца совсем не охарактеризованы, если не считать данных для синтетической двуокиси марганца.

Судя по геофизической литературе, природные окислы и гидроокислы марганца имеют удельное сопротивление от единиц до 10^6 ом·см. и более, причем наблюдаются чрезвычайно сильные колебания сопротивления для одного минерала (табл. 1).

Указанные в табл. 1 данные резко противоречат наблюдениям электропроводности минералов в полированных шлифах, выполненным Харвеем ([3]). По Харвею, манганит, браунит и гаусманит в шлифах практически неэлектропроводны, а псиломелан по электропроводности занимает промежуточное положение между пиролюзитом, у которого сопротивление наименьшее, и манганитом.

С целью выяснения причин противоречия нами произведены измерения удельного сопротивления окисных минералов марганца из никопольских руд на образцах, детально изученных в минералогическом отношении *.

Измерения выполнены в лаборатории электрофизики физико-математического факультета Днепропетровского государственного университета при содействии Е. В. Синякова. Испытывались воздушно-сухие образцы в виде прямоугольных пластинок площадью 1—2 $см^2$ и толщиной около 0,5 см, две противоположные поверхности которых покрывались слоем серебра с помощью катодного распыления. Измерения производились при напряжении от 0,1 до 15 в. Характеристика образцов и результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Минералогическая характеристика образца	№ образца	Содержание главных компонентов, %				Электрическое удельное сопротивление, ом·см
		MnO_2	MnO	SiO_2	п.п.п.	
Пиролюзит тонкозернистый и скрытокристаллический с небольшой примесью коллоидального псиломелана	87	73,30	0,23	7,06	1,52	$3,86 \cdot 10^1$
	88	71,90	0,16	3,14	1,49	$2,41 \cdot 10^1$
	102	80,44	0,68	4,24	8,04	$1,34 \cdot 10^1$
	103	68,16	0,40	2,92	6,40	$2,20 \cdot 10^2$
	482	58,20	5,87	8,40	1,39	$4,84 \cdot 10^1$
	530	64,00	18,62	3,32	10,22	$2,48 \cdot 10^1$
Псиломелан (коллоидальные гидроокислы марганца). Обр. 506— содержит примесь манганита	200/1	61,62	4,17	6,62	10,60	$3,40 \cdot 10^3$
	506	42,88	30,44	5,34	10,98	$1,00 \cdot 10^3$
	508	39,00	13,77	19,22	13,92	$2,24 \cdot 10^3$
Манганит скрытокристаллический с незначительной примесью псиломелана	101	43,65	33,62	3,98	12,56	$1,04 \cdot 10^4$
	3833	50,80	38,58	1,88	5,23	$1,06 \cdot 10^4$

По величине удельного сопротивления исследованные образцы совершенно отчетливо подразделяются на три группы, соответствующие их минералогическому составу. Наименьшим сопротивлением обладает пиролюзит (от десятков до сотен ом·см), наибольшим — манганит (десятки тысяч ом·см). Псиломелан занимает промежуточное положение ближе к манганиту (тысячи ом·см). Таким образом, подтверждаются данные, полученные путем наблюдений электропроводности марганцевых минералов в полированных шлифах ([3]). Пестрота данных других исследователей (табл. 1), по-видимому, объясняется недостаточной минералогической изученностью материала, которым они оперировали.

Различия электропроводности пиролюзита и манганита по величине и выдержанности вполне достаточны для того, чтобы это свойство можно было использовать в качестве одного из диагностических признаков.

Замеры сопротивления рудообразующих минералов никопольских руд в штуфах с помощью омметра и двух медных луженых контактных игл, касающихся штуфа на расстоянии 3 мм друг от друга, показали, что сопротивление пиролюзита между иглами колеблется от 150 до 500 ом, сопротивление псиломелана составляет около 50 000 ом, сопротивление манганита заметно превышает 50 000 ом. Увеличение расстояния между иглами

* Минералогическое изучение производилось с применением микроскопии, химического анализа, рентгенометрии и других методов.

мало влияет на величину сопротивления, но в различных частях пиролюзитового штуфа сопротивление варьирует (в указанных пределах), что связано с минералогической и структурной неоднородностью.

При отсутствии омметра в качестве индикатора можно использовать портативный миллиамперметр или вольтметр в последовательном соединении с батареей от карманного фонаря и добавочным сопротивлением (рис. 1). Сопротивление подбирается так, чтобы пиролюзит давал отклонение стрелки на три четверти шкалы. При этом электропроводность манганита прибор не воспринимает, а псиломелан дает незначительное отклонение стрелки. Такой прибор действует мгновенно и, как показали опыты на никопольских рудах, весьма удобен в обращении.

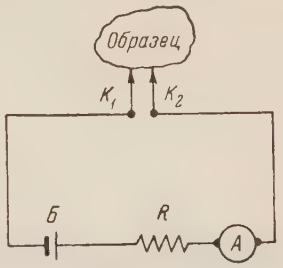


Рис. 1. Схема простейшего прибора для определения относительной электропроводности марганцевых минералов в рудных штуфах. *Б* — батарея карманного фонаря, *A* — миллиамперметр, *R* — сопротивление, k_1 и k_2 — контактные иглы

Нетрудно сконструировать прибор с индикатором в виде электрической лампочки.

В заключение следует отметить, что массовому применению метода диагностики окисных минералов марганца по электропроводности на том или другом месторождении должна предшествовать проверка его на ряде минералогически изученных образцов руд данного месторождения.

Вполне вероятно, что после соответствующих опытов метод можно будет распространить и на некоторые другие группы минералов.

Научно-исследовательский институт геологии
Днепропетровского государственного университета
им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило
25 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Фр. Берч и др., Справочник для геологов по физическим константам, ИЛ, 1949. [2] А. Г. Бетехтин, Промышленные марганцевые руды СССР, 1946,. [3] R. D. Harvey, Econ. Geol., **23** (1928). [4] А. С. Семенов, Матер. ВСЕГЕИ, Геофизика, сборн. 13 (1948). [5] Справочная книга геофизика разведчика, № 1 (1933). [6] Справочник геолога по природному газу, **3**, 1955.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

МИНЕРАЛОГИЯ

М. Н. ПОНОМАРЕВА

К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ ОТ ИХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 21 III 1958)

Вопрос о зависимости отражательной способности рудных минералов от их структурных особенностей очень слабо изучен. Автором данной статьи сделана попытка сопоставить отражательную способность рудных минералов с особенностями из кристаллических структур.

В качестве графической основы для такого сопоставления автором совместно с Л. М. Зубковой, был построен график, на оси ординат которого отложен показатель отражения изотропных и одноосных анизотропных рудных минералов в воздухе ($R_в$), а на оси абсцисс — показатель отражения этих минералов в кедровом масле ($R_и$). В этих координатах зависимость между $R_в$ и $R_и$ через показатель преломления N (параметр) выражается гиперболами, а через коэффициент поглощения K (параметр) выражается семейством кривых, симметричных относительно биссектрисы угла между осями координат.

Положение каждого из изотропных и одноосных анизотропных рудных минералов на сетке определялось величинами $R_в$ и $R_и$, найденными в литературе ([6]).

С целью лучшего выявления зависимости оптических свойств, в частности отражательной способности, самородных металлов от свойств слабо связанных (свободных) электронов, были использованы показатели отражения для области малых частот (красные лучи).

При нанесении рудных минералов на график была обнаружена определенная зональность в их распределении по структурным признакам и в первую очередь по характеру связей между образующими кристаллы частицами (ионами, нейтральными атомами, молекулами). По этой причине на график было нанесено дополнительно несколько веществ с типичными ионными (галит), ковалентными (алмаз) и ван-дер-ваальсовыми (аргон) связями, после чего условными границами были выделены зоны значительного проявления разных типов связей; при выделении зон учитывались и промежуточные типы связей.

Сведения о типах связей в кристаллах рассматриваемых рудных минералов и других веществ были заимствованы из литературы ([4,5,7]). Данные об остальных структурных особенностях минералов были взяты преимущественно из работ Н. В. Белова ([1,2]) и частично из работ других авторов ([3,4]).

Как следует из рис. 1, на графике зависимости $R_в - R_и$ наиболее четко выявилась зона значительного проявления металлических связей, обусловленных взаимодействием положительных ионов с электронами, переходящими от одного иона к другому (связь положительных ионов «электронным газом»).

На схеме выделились зоны, включающие рудные минералы исключительно с металлической связью, с металлической и ковалентной связью по разным кристаллографическим направлениям, а также минералы с промежуточными между металлической и ковалентной, металлической и ван-дер-ваальсовой типами связи.

Характеристика зон

Таблица 1

Зона значительного проявления металлической связи (I)

(1)	Исключительно металлические (I)	Промежуточный между металлической и ван-дер-ваальсовой (I—IV): а) между цепочками, б) между слоями	Металлическая и ковалентная (I, II) а) в цепочках	[illegible]
Типы упаковок (типы решеток) (2)	[illegible] (гранецентрированная решетка)	Плотнейшая [illegible] разбиваясь на вертикальные винтовые цепочки (Te) Плотнейшая кубическая упаковка разбивается на плоские горизонтальные пакеты (As, Bi, Sb) («вафельный» тип решетки)		ландит), не совсем плотная — деформированная кубическая (с ромбоэдрами — пирит, с треугольными призмами — миллерит), гексагональная плотнейшая (никелин),
Структурные особенности: координационное число (к.ч. для A), для соединений — сортность [illegible] и пустот и др. (3)	К.ч.=12. Наличие «электронного газа»	У Te связь с двумя атомами более тесная У As, Bi и Sb связь с тремя атомами более тесная		К.ч.=4,5,6,8. Заселены [illegible] (миллерит), часть тетраэдров [illegible] все октаэдры (никелин), октаэдры в ром[illegible] призмы и тетра[illegible] тетраэдров и октаэдры (пентландит), все тетраэдры (никелин), все октаэдры и тетраэдры между [illegible]
[illegible] па, элемент (№ группы системе Менделеева), химические соединения (4)	[illegible] 1) группы золота: медь, серебро, золото (из I гр.); 2) группы железа — платины: палладий, платина (из VIII гр.)	а) Самородный элемент группы серы: теллур (из VI гр.) б) Самородные элементы группы полуметаллов: Bi, Sb, As (из V гр.)		Простые сернистые и им подобные [illegible] пентландит, никелин, маухерит; группы пирита: пирит, сперрилит (соединения из элементов V и VIII, VI и VIII гр.)
Оптические показатели (5)	1) N 0,1—0,3; K 10,0—21,0; $R_в$ 86—97%. 2) N 0,37—0,50; K 4,4—5,0; R_1 70—71%	N 0,55—0,75; K 2,85—2,90; $R_в$ 55% (Te) N 0,4—2,0 (?); $K>2,5$; R 50—65%; (As, Bi, Sb)		N 0,75—2,0 (2,5); K 1,2 (1,1) —2,6; $R_в$ 51—59,5%

Зона значительного проявления ковалентной связи (II)

(1)	Исключительно ковалентные (II)	Промежуточный между ковалентной и металлической (I—II)	Ковалентная и металлическая (I, II)	Ковалентная и ван-дер-ваальсова (II, IV)	Промежуточный (II—III)
(2)	Упаковка из атомов C^{4-} кубическая плотнейшая (в основе гранецентрированная решетка)	см. выше	см. выше	Упаковка не совсем плотная, слоистая, типа AX_2	См. в тексте
(3)	К.ч.=4. Атомы C^{4+} заселяют половину тетраэдров; октаэдры пустуют	см. выше	см. выше	К.ч.=6. Заселены тригональные призмы. Октаэдры и тетраэдры пустуют	
(4)	Самородный элемент группы углерода: алмаз	см. выше	см. выше	Простое сернистое соединение: молибденит (из элементов VI гр. Менде[illegible]	
(5)	$N \approx 2,4$; $K \approx 0$; $R_в \approx 17\%$	см. выше	см. выше	$N \approx 1,1—1,2$ (O); $K \approx 1,2—1,25$ (O); $R_в \approx 15\%$ (O)	

Зона значительного проявления ионной связи (III)

(1)	Промежуточный между ионной и ко[illegible] (II—III)	Исключительно ионные (III)
(2)	см. выше	Упаковка кубическая плотнейшая (простая кубическая решетка)
(3)	см. выше	К.ч.=6. Заселены все октаэдры; тетраэдры пустуют
(4)	см. выше	Хлориды: галит, сильвин (соединения из элементов I и VII гр.)
(5)	см. выше	$N \approx 1,5$; $K \approx 0$; $R_в < 5\%$

Зона значительного проявления ван-дер-ваальсовой связи (IV)

(1)	Промежуточный между металлической и [illegible] альсовой (I—IV)	Ван-дер-ваальсова и ковалентная (II,IV)	Исключительно ван-дер-ваальсовы (IV)
(2)	см. выше	см. выше	В кристаллическом состоянии упаковка кубическая плотнейшая (гранецентриро[illegible]
(3)	см. выше	см. выше	К.ч.=12. Структура электронных оболочек атомов наиболее устойчива
(4)	см. выше	см. выше	Самородный элемент группы инертных газов (из 0 гр.)
(5)	см. выше	см. выше	В газообразном состоянии $N \approx 1,0$; $K \approx 0$; $R_в \approx 0\%$

Структурные особенности этих рудных минералов приведены в табл. 1.

Следует подчеркнуть, что для указанных на схеме минералов исключительно с металлической связью между ионами упаковка ионов является кубической плотнейшей, координационное число равняется 12; по химическому составу эти минералы относятся к самородным элементам группы золота и группы железа — платины по классификации А. Г. Бетехтина ([3]); для этих рудных минералов характерен низкий (менее 0,5) показатель преломления, большой (более 4) коэффициент поглощения и, как следствие, высокий (более 70%) показатель отражения в воздухе.

Для остальных рудных минералов зоны значительного проявления металлической связи общность по другим структурным признакам, кроме типов связей, на данной схеме четко не проявилась; по-видимому, это следует объяснить доминирующим влиянием на оптические свойства слабо связанных (свободных) электронов.

Кристаллических веществ только с типично ковалентной или только с типично ионной связью, как известно, вообще мало. Чаще в кристаллических веществах связь между частицами относится к промежуточному типу между ковалентной (атомной) и ионной.

Вполне естественно поэтому, что значительная часть нанесенных на график рудных минералов оказалась в пределах зоны значительного проявления такого промежуточного типа связи, где оптические свойства обусловливаются уже не свойствами слабо связанных электронов, а свойствами электронов, прочно связанных с ядром атома.

Видимо, этим и следует объяснить наличие на графике в пределах указанной зоны определенной закономерности в расположении рудных минералов по остальным структурным признакам: по типу упаковок ионов и нейтральных атомов, по сортности заселенных катионами пустот и другим признакам. В расположении рудных минералов с промежуточным между ковалентным и ионным типом связи довольно хорошо проявилась горизонтальная зональность.

В самой верхней части этой зоны, непосредственно примыкающей к зоне значительного проявления металлической связи, находятся рудные минералы с не совсем плотной упаковкой (кобальтин), в кристаллах которых металлическая связь по некоторым кристаллографическим направлениям, по-видимому, еще сильно себя проявляет. В кристаллах других рудных минералов, расположенных ниже, в пределах верхней части зоны, структура или гексагональная плотнейшая (пирротин) или кубическая плотнейшая (галенит), но катионы заселяют преимущественно октаэдрические пустоты, а пустуют, как правило, тетраэдры; в пределах описываемой части зоны оказываются минералы, которые по химическому составу представляют собой сернистые и им подобные соединения из группы халькозина, калаверита, галенита, пирротина, пирита, линнеита и ковеллина, а также некоторые сульфосоли свинца. Для этих рудных минералов показатель преломления N находится в пределах 0,9—2,7, коэффициент поглощения K менее 2,1, показатель отражения в воздухе $R_в$ в пределах 27—50%.

В нижней части описываемой зоны в кристаллах одних рудных минералов в основе структуры лежит гексагональная плотнейшая упаковка (гематит и другие), в кристаллах других рудных минералов упаковка кубическая плотнейшая (станнин) или не совсем плотная (пираргирит, прустит); катионы заселяют различные по форме полиэдры, но пустуют или все тетраэдры и часть октаэдров (гематит, рутил, ильменит) или все октаэдры и часть тетраэдров (станнин, сфалерит, гринокит), или полуоктаэдры, треугольные призмы (пираргирит, прустит). В этой части зоны оказываются минералы, представляющие собой сернистые и им подобные соединения из группы халькопирита, галенита, пирита, сфалерита и халькозина; сульфосоли серебра, меди, а также окислы. Показатель преломления их находится в пределах 1,4—2,8, а коэффициент поглощения менее 0,8, вследствие чего показатель отражения в воздухе менее 27%.

Структурные особенности кристаллов рудных минералов, расположенных в остальных зонах, приведены в табл. 1.

Построенная схема расположения рудных минералов с хорошо изученными структурами кристаллов выявляет приуроченность к определенным зонам также и ряда минералов с неизученными и слабо изученными структурами кристаллов; это дает основание предполагать у последних преобладание определенных типов связей и определенных структурных особенностей их кристаллов.

Поступило
18 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947. [2] Н. В. Белов, Минерал. сборн., Львов, № 8 (1954); № 9 (1955). [3] А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950. [4] В. А. Киреев, Курс физической химии, М., 1956. [5] Г. С. Ландсберг, Оптика, М., 1954, [6] P. Ramdohr, Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen, Berlin, 1956. [7] A. F. Well, Phil. Mag., 7, 32, 106 (1941).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ЦИТОЛОГИЯ

Л. А. ЧУБАРЕВА

ЦИТОЛОГИЧЕСКОЕ И ЦИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕРМАТОГЕНЕЗА У РЕЧНОЙ МИНОГИ (LAMPETRA FLUVIATILIS)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 31 III 1958)

Сперматогенез у миноги изучен далеко недостаточно. Некоторые данные о строении мужской гонады имеются в работах Любоша ([1]), Оккельберга ([2]) и Вейсенберга ([3]). Созревание половых клеток, а также цитохимия сперматогенеза в литературе не освещены.

В данной работе исследовались гонады личинок речной миноги разного возраста, а также половозрелых особей осенней и весенней форм. Сбор материала производился в р. Неве, в районе с. Усть-Славянка. В качестве фиксаторов использовались жидкости Буэна, Чиаччио и Карнуа. Окраска препаратов производилась железным гематоксилином, гематоксилином Бемера, суданом III и метиловым зеленым — пиронином; в последнем случае срезы гонад, взятых от разных самцов, наклеивались на одно общее предметное стекло для достижения одинаковых условий окраски и для правомочности сравнения полученных картин. Кроме того, проводилась реакция Фельгена (для выявления дезоксирибонуклеиновой кислоты) и реакция Шабадаша — Готчкисса (для обнаружения полисахаридов).

Первые этапы развития мужской половой железы неотличимы от женской. У личинок длиной до 2,5 см невозможно определить пол. Гонада у таких форм представлена небольшим тяжом покоящихся гоний, к которым тесно примыкают фолликулярные клетки ([4]). Отчетливо выраженные мужские железы обнаруживаются лишь у личинок начиная от 6 см и крупнее. Среди личинок 4—7 см встречаются бисексуальные формы с гермафродитным типом половых желез.

При вскрытии полости тела личинки длиной 8—12 см женского пола невооруженным глазом видно, что яичник занимает значительную часть тела животного, тогда как у самцов тех же размеров семенник представлен нитевидным тяжом.

Увеличение размеров гонады в период личиночной жизни миноги происходит медленно. Половые клетки представлены только сперматогониями, среди которых можно различить обычно два типа клеток. Одни из них, лежащие в одиночку и расположенные большей частью ближе к строме, обладают бледноокрашенными ядром и цитоплазмой. Это — покоящиеся сперматогонии. Другие лежат группами, гнездами, в них нередко можно наблюдать различные стадии кариокинетического деления. Это — делящиеся сперматогонии, благодаря которым и осуществляется увеличение размеров железы. Они несколько меньше покоящихся сперматогоний. Между гнездами располагаются ядра соединительнотканных элементов и капилляры с кровяными клетками. Такие картины наблюдаются в семенниках личинок большего возраста, различия сводятся лишь к количеству сперматогоний в гнезде, к большей складчатости семенника и некоторому увеличению его размеров (рис. 1).

В половых железах смешанного типа наблюдается одновременное присутствие как сперматогоний, так и ооцитов (рис. 2, *а*). Можно было бы предпо-

ложить, что вследствие каких-либо причин у таких форм рост гонады оказался замедленным и перед нами — более ранние этапы развития женской железы, в результате чего среди растущих ооцитов еще присутствуют оогонии. Об этом можно думать, имея дело с личинками длиной 4—5 см, но не с особями больших возрастов. Поскольку у типичных самок длиной 6—7 см в гонадах присутствуют только растущие ооциты, а у типичных самцов — только сперматогонии, следует считать, что наличие, кроме того, форм с железами смешанного типа указывает на существование среди миног гермафродитов. К тому же обычно у особей с подобным типом желез значительная часть ооцитов находится на разных этапах дегенерации и резорбции. Очень часто края этих клеток становятся неровными, с выемами, цитоплазма приобретает грубозернистую структуру и окрашивается в пределах одной клетки с разной интенсивностью. Наконец, на месте дегенерировавшего ооцита остаются лишь «островки» цитоплазмы, среди которых находятся ядра соединительной ткани (рис. 2 *б*). Ооциты, подвергающиеся дегенеративным изменениям, богаты рибонуклеиновой кислотой.

Вероятно, развитие мужского пола может идти по двум путям: или из индифферентной железы развивается сразу мужская гонада, или же часть клеток индифферентной железы превращается в ооциты, которые потом дегенерируют.

Созревание мужских половых продуктов у миноги было изучено у 14 самцов весенней расы, выловленных весной 1956 г. в период их хода на нерест, а также у 8 самцов осенней расы, пойманных в период сентября — февраля 1955—1956 гг. У осенних форм во всех исследованных гонадах в ампулах были обнаружены лишь сперматоциты I порядка, находившиеся на стадиях формирования хромосом (лептотенная, диплотенная и пахитенная стадии). Делений созревания еще не наблюдалось (рис. 3).

У самцов весенней расы, выловленных 20 V, во всех ампулах семенников наблюдались массовые 1-е и 2-е деления созревания. В одних ампулах находились сперматоциты I порядка и все стадии их деления, в других — уже сперматоциты II порядка, фазы второго деления созревания и сперматиды (рис. 4 *а, б*). Процесс спермиогистогенеза еще не начался. У остальных самцов, взятых в более поздние сроки (30 V и 3 VI), в ампулах деления созревания уже отсутствовали, и все клетки находились на различных этапах формирования спермиев (рис. 4, *д*). Наконец, 16 VI были пойманы самцы, в ампулах семенников которых находились лишь готовые сперматозоиды (рис. 4*е*). Легкое надавливание на брюшко вызывало выбрасывание из porus genitalis тонкой струйки семенной жидкости молочного цвета. В капле спермы, рассматриваемой под микроскопом, движения сперматозоидов не наблюдалось, однако после разбавления ее водой сразу появлялось энергичное движение.

Были изготовлены мазки спермы, произведена их фиксация парами осмия, подсушивание и последующая окраска гематоксилином Гейденгейна и Бемера: сперматозоиды миноги обладают сильно вытянутой головкой и длинным хвостом.

При изучении процесса созревания мужских половых клеток наблюдались следующие картины. Сперматоциты I порядка отличаются от сперматогоний большими размерами ядер и очень тонким пояском цитоплазмы, который на препаратах, окрашенных гематоксилином, не всегда удается

Рис. 1. Поперечный срез мужской гонады личинки длиной 8 см*

Рис. 2. Поперечные срезы гонад смешанного типа; *а* — личинка длиной 6 см, сперматогонии и дегенерирующие ооциты; *б* — личинка длиной 7 см, резорбция ооцитов

Рис. 3. Семенник взрослой миноги осенней расы; в ампулах сперматоциты I порядка

Рис. 4. Семенники взрослой миноги весенней расы. *а* — в ампуле 1-е деление созревания; *б* — в ампулах сперматоциты II порядка; *в* — в ампуле 2-е деление созревания; *г* — в ампулах сперматиды; *д* — спермиогистогенез; *е* — в ампулах зрелые сперматозоиды

* Все микрофотографии выполнены при увеличении об. 90, ок. 7×. Фиксация жидкостью Буэна, окраска гематоксилином Гейденгайна.

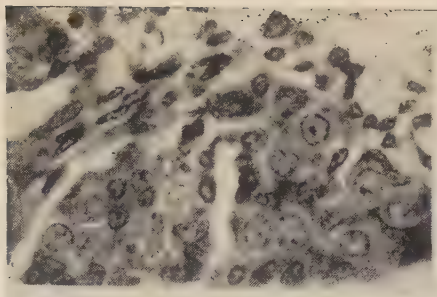


Рис.1

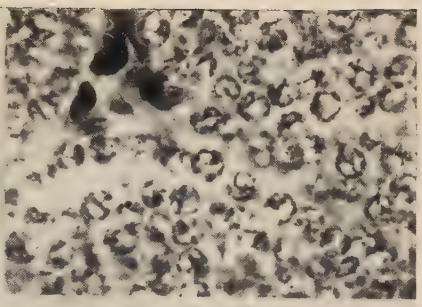
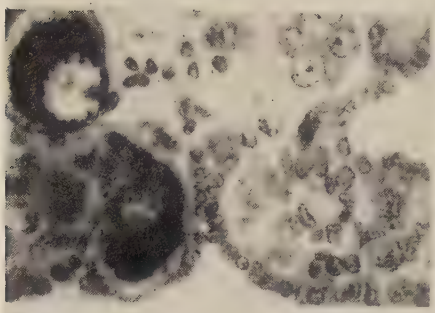
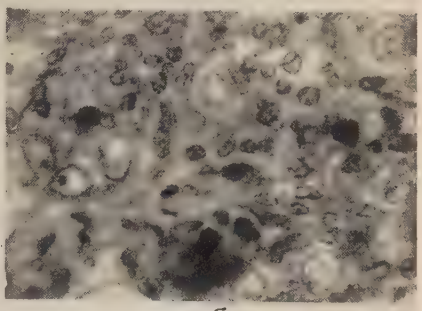


Рис.3

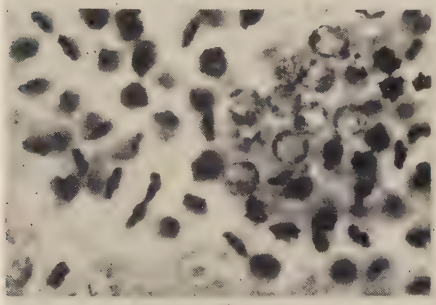


а

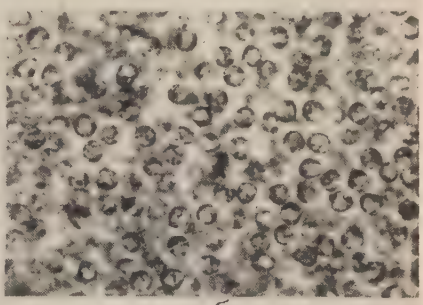


б

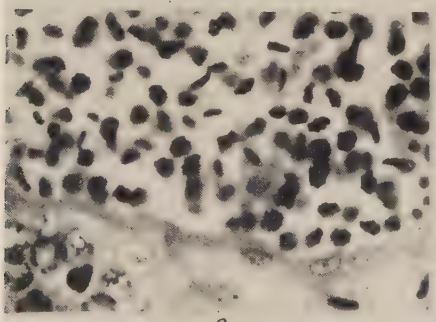
Рис.2



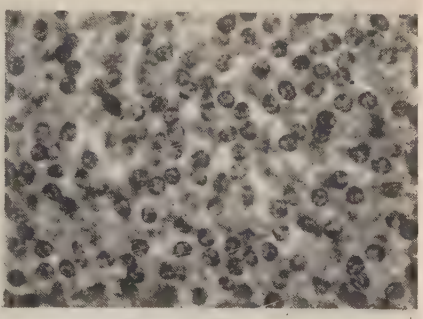
а



б

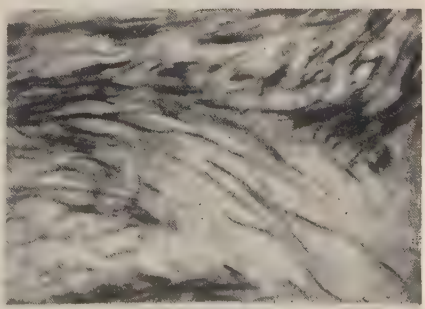


в



г

д



е

Рис.4

различить, но на препаратах, окрашенных метиловым зеленым—пиронином, хорошо выявляется. В ядрах сперматоцитов I порядка присутствовали тонкие или толстые нити, которые затем укорачивались, интенсивнее окрашивались гематоксилином и, наконец, в диакинезе располагались на периферии ядра. В метафазной пластинке обоих делений хромосомы располагаются так тесно, что их трудно различить. Веретено 1-го деления имеет боченкообразную форму, на полюсах четко видны центросомы. В телофазе происходит постепенная вакуолизация хроматинового материала дочерних ядер и формирование сперматоцитов II порядка, обладающих меньшими по сравнению со сперматоцитами I порядка размерами. Вслед за 1-м делением созревания следует 2-е. Фигура веретена 2-го деления отличается сильной вытянутостью. В результате двух делений образуются сперматиды, которые приблизительно в четыре раза меньше сперматоцитов I порядка.

Характерно, что в семенниках миноги половые клетки во всех ампулах находятся обычно на одинаковой стадии развития (рис. 3, 4 *б*, *г*). Только в период делений созревания и спермиогистогенеза синхронность развития нарушается. Из семи самцов, выловленных 20 V, у трех в гонадах наблюдались картины интенсивного мейотического деления, у четырех других этот процесс уже закончился, и во всех ампулах присутствовали сперматиды, не превратившиеся еще в сперматозоиды (рис. 4 *г*). Очевидно, сперматиды, так же как и сперматогонии и сперматоциты обоих порядков, представляют собой то состояние, в котором гонада может пребывать некоторое время, пока не наступят условия, благоприятные для ее дальнейшего развития. Спермиогистогенез можно наблюдать в пределах одного семенника. Этот процесс начинается смещением цитоплазмы к одной из сторон ядра, которое затем вытягивается, превращаясь в палочковидную головку спермия.

Как известно, нерест у миноги единовременный и короткий ([5]). Нами был выловлен самец, вскрытие которого обнаружило, что его половые продукты уже выброшены. Изучение препаратов показало, что гонада была представлена спавшимися ампулами, в которых еще находились немногочисленные сперматозоиды. Никаких картин, свидетельствовавших в пользу того, что здесь присутствуют сперматогонии, могущие дать впоследствии новые поколения половых клеток, обнаружено не было. Это и понятно, если учесть, что минога является моноцикличной формой.

На протяжении всего развития мужской гонады ядра половых клеток дают положительную реакцию Фельгена. В покоящихся сперматогониях ДНК выявляется в виде зернышек, разбросанных по всему ядру и скопляющихся вокруг ядрышка. В период делений сперматогоний, а также в период мейоза ДНК сосредоточивается в хромосомах. Положительную реакцию Фельгена дают также ядра сперматоцитов I порядка, находясь на различных стадиях синаптического периода. Головки зрелых сперматозоидов окрашиваются по Фельгену очень интенсивно.

В цитоплазме покоящихся сперматогоний содержание РНК незначительно. В период деления сперматогонии заметно обогащаются РНК: они гораздо сильнее окрашиваются пиронином. Такие картины наблюдаются на всех этапах развития семенной железы личинок. У самцов, идущих на нерест, половые клетки содержат неодинаковое количество РНК. Так, в сперматоцитах I порядка, в которых еще не начался рост ядра, цитоплазма очень богата РНК. Этого не наблюдается в плазме растущих сперматоцитов I порядка, где содержание РНК падает. Во время 1-го деления созревания РНК обнаруживается в веретене; ее содержание заметно уменьшается в период 2-го деления созревания и на протяжении спермиогистогенеза. Наконец, в зрелом сперматозоиде ее едва можно обнаружить в хвостовой части клетки. В фолликулярных клетках, гомологичных, по мнению многих исследователей, клеткам Сертоли, содержание РНК как в цитоплазме, так и в крупном ядрышке весьма велико. На препаратах, окрашенных метиловым зеленым—пиронином, хорошо видны протоплазматические отростки этих клеток, идущие в глубь семенной ампулы. Таким образом, на протя-

жении сперматогенеза наблюдается постепенное уменьшение содержания РНК.

Изучение материала, фиксированного по методу Чиаччио и окрашенного суданом III, показало, что на всем протяжении развития мужских половых клеток липоиды в них не обнаруживаются. Лишь в некоторых фолликулярных клетках выявляются капельки этих веществ, окрашивающиеся суданом III в оранжевый цвет. С помощью реакции Шабадаша—Готчкисса полисахариды обнаруживаются лишь в оболочках ампул семенника. В самих половых клетках полисахариды отсутствуют.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
27 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Lubosch, Verhandl. d. Anat. Gesellsch., **17**, 66 (1903). [2] P. Okkelberg, J. Morphol., **35**, 1 (1921). [3] R. Weissenberg, Zs. f. Mikr.-Anat. Forsch., **8** (1927) [4] Л. А. Чубарева, Вест. ЛГУ, № 9, 83 (1957). [5] М. М. Иванова—Берг, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2—3 (1936).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ГЕНЕТИКА

И. И. НЕМЧИНОВА и Викт. К. ФЕДОРОВ

К ВОПРОСУ О СООТНОШЕНИИ ПОЛОВ В ПОТОМСТВЕ У МЫШЕЙ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ

(Представлено академиком К. М. Быковым 28 III 1958)

Изучению физиологических различий между мужскими и женскими особями и выяснению причин, вызывающих появление особей того или иного пола в потомстве, посвящено большое количество исследований. В последнее время, в связи с накоплением экспериментального материала, указывающего на значительную роль нервной системы, и в особенности ее высших отделов, в регуляции функций отдельных органов или систем организма были предприняты первые исследования, выявляющие влияние нервной системы на соотношение полов в потомстве. Так, было показано ([3,4]), что условнорефлекторно в значительных пределах можно изменять соотношение рождающихся самцов и самок. К сожалению, это наблюдение до настоящего времени не подтверждено ни самим автором, ни другими исследователями. В настоящем сообщении приводится фактический материал по данной проблеме.

Таблица 1

Линии мышей	Число родившихся		Процент самок
	самок	самцов	
A	229	189	54,8±2,44
C_3 HA	369	253	29,3±1,98
C_{57}	711	766	48,1±1,30

Изучая в течение ряда лет высшую нервную деятельность грызунов методом двигательных условных рефлексов, мы ([6]) уделили особое внимание одному из основных свойств нервной системы — подвижности нервных процессов, — обеспечивающему животному тонкое приспособление к условиям внешней среды. Это свойство нервной системы, согласно И. П. Павлову, характеризуется скоростью смены корковых нервных процессов — возбуждения и торможения — и может быть количественно определено у животных различными приемами. Одним из таких приемов является двусторонняя переделка условных рефлексов.

Данное исследование проведено на мышах разных онкологических линий: высокораковых А и C_3HA, дающих довольно большой процент спонтанных опухолей ([2,5]), и низкораковых C_{57}, гомозиготных по признаку отсутствия «фактора молока» ([1]).

Ранее нами ([7]) было показано, что у высокораковых самок подвижность нервных процессов ниже, чем у низкораковых. Имеющийся в настоящее время фактический материал показывает, что средняя скорость переделки условных рефлексов у 91 самки линии А составляет 21,7±2,19 опытов, у 57 самок линии C_3HA 19,5±0,91 опытов, а у 163 самок линии C_{57} — всего лишь 15,4±0,68 опытов. Таким образом, различие в подвижности нервных процессов между самками низкораковой и высокораковых линий вполне достоверно.

Учитывая указанное различие в скорости переделки рефлексов у высокораковых и низкораковых мышей, мы подсчитали число рождающихся от

них самцов и самок с целью выявления связи между степенью подвижности и соотношением полов в потомстве (табл. 1).

Таблица 2

	1-я группа („подвижные“)	2-я группа („инертные“)	Степень достоверности разности
Скорости переделки рефлексов родителей:			
у самок	7,2±2,32	33,0±3,98	99,9
у самцов	8,0±1,76	24,0±4,16	99,1
Процент самок в потомстве	35,7±4,52	64,5±6,07	99,9

Таким образом, высокораковые и низкораковые линии мышей различаются не только по степени подвижности нервных процессов, но, и, как это видно из табл. 1, по соотношению полов в потомстве. На основании этого материала было сделано предположение, что у самок с высокой подвижностью рождается больше самцов, при низкой же подвижности самок в потомстве преобладают особи женского пола.

Изучая в течение нескольких поколений высшую нервную деятельность мышей линии C_{57}, мы могли количественно охарактеризовать, с одной стороны, подвижность нервных процессов у родительских особей, с другой,— соотношение полов в потомстве. Для этого из всех родительских пар было выделено две группы: с высокой подвижностью нервных процессов, переделка рефлексов у которых произошла быстрее, чем за 15 опытов, и с низкой подвижностью, у которых рефлексы переделались на 16 и более опытов. Средняя скорость переделки рефлексов у мышей первой группы составила 7,1±1,04 опытов, у мышей второй группы 26,7±2,99 опытов. От подвижных родителей было получено 211 мышей, из которых 41,7±3,40% было самок. Соотношение полов в потомстве мышей этой группы приблизительно такое же, как в низкораковой линии C_{57}. От инертных родителей было получено 18 мышей, среди которых 56,6±5,22% составили самки, что свойственно мышам высокораковых линий А и C_3НА.

Уже на основании этих данных можно говорить о том, что от родителей с инертными нервными процессами рождается больше самок, от подвижных — больше самцов. Однако в целях дальнейшего анализа связи между подвижностью нервных процессов родителей и соотношением полов в потомстве было необходимо провести дополнительное исследование с учетом факторов, могущих влиять как на оценку подвижности, так и на соотношение полов в потомстве, а именно: условия содержания животных, сезонность исследования и рождения, возраст родителей и число пометов. Для этого у 41 мыши линии C_{57} в возрасте 2—3 мес. (рождения VIII—IX 1954 г.) в течение 7 мес. была изучена подвижность нервных процессов. Затем исследованные животные были разбиты на две группы. В первую вошли самки и самцы с относительно высокой, а во вторую — с относительно низкой подвижностью нервных процессов. Мыши со средней скоростью переделки рефлексов в опыт не брались. Таким образом, в первой группе оказалось 6 самок и 5 самцов, а во второй группе —4 самки и 3 самца.

В начале июня 1955 г. подвижные самцы были подсажены к подвижным самкам, а инертные самцы — к инертным самкам (один самец на одну — две самки). Для получения наибольшего числа пометов использовался так называемый быстрый способ размножения (самцы все время находились с самками), в результате чего от одной пары родителей было получено до 5—6 пометов. Всего от подвижных родителей родилось 40 самок и 72 самца, от инертных родителей — 40 самок и 22 самца. Для выяснения зависимости между подвижностью нервных процессов родителей и соотношением полов в их потомстве полученный материал был обработан статистически (табл. 2).

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что, во-первых, по скорости переделки условных рефлексов у родительских особей разных подопытных групп наблюдаются вполне достоверные различия, во-вторых, столь же достоверные различия обнаруживаются и по соотношению женских и мужских особей в потомстве родителей этих групп. Следует отметить, что эта корреляция между соотношением полов в потомстве и степенью подвижности нервных процессов родителей сохраняется в каждом помете.

Таким образом, на основании приведенных экспериментальных данных можно сделать вывод, что при высокой подвижности нервных процессов родительских особей у мышей рождается больше самцов и, наоборот, при низкой подвижности нервных процессов родителей в потомстве преобладают самки. Дальнейшее накопление материала даст возможность проанализировать указанную корреляцию.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
8 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Гельштейн, Ф. Д. Машбиц, Бюлл. эксп. биол. и мед., **29**, в. 5 (1950). [2] Л. Л. Малюгина, О. Г. Прокофьева, Вопросы онкологии, **3**, № 2 (1957). [3] К. А. Опекунов, Автореферат диссертации, Харьковск. вет. инст., 1954. [4] К. А. Опекунов, Каракулеводство и звероводство, № 4 (1954). [5] Е. Е. Погосянц, Тр. АМН СССР, **26**, в. 6 (1953). [6] Викт. К. Федоров, Журн., высш. нервн. деят. им И. П. Павлова, **1**, в. 5 (1951). [7] Викт. К. Федоров, Бюлл. эксп. биол. и мед., **35**, № 6 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ГИДРОБИОЛОГИЯ

В. Н. НИКИТИН и Е. П. ТУРПАЕВА

ПРОЦЕССЫ ОБРАСТАНИЯ В ЧЕРНОМ МОРЕ

ОСЕДАНИЕ ЛИЧИНОК В РАЙОНЕ ГЕЛЕНДЖИКА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 17 I 1958)

При изучении процессов обрастания судов и гидротехнических сооружений в море существенным этапом является выяснение качественного и количественного состава личинок организмов обрастания, оседающих в течение года. В Черном море такие наблюдения делались или попутно ([2]), или при стационарных работах в районе Севастополя ([1]).

Настоящее сообщение касается результатов специальных наблюдений, проводившихся в 1954—1956 гг. у берегов Кавказа, в районе Геленджика. В море были опущены рамки из нержавеющей стали. В гнезда этих рамок вставлялись сложенные попарно предметные стекла, которые сменялись каждые 10 дней. Снятые стекла просматривались под бинокуляром, а затем фиксировались и в дальнейшем подвергались подробной качественной и количественной обработке.

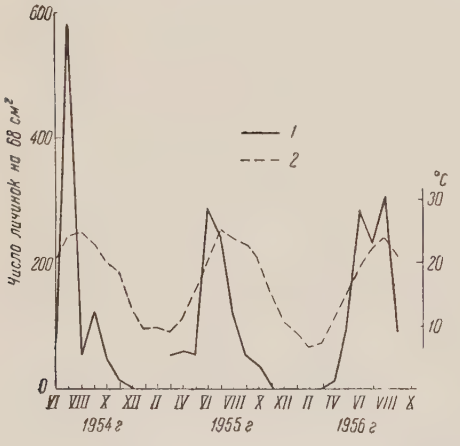


Рис. 1. Оседание личинок организмов обрастания в Геленджикской бухте в 1954—1956 гг. (по месяцам). *1* — оседание, *2* — температура

Состав и количество прикрепленных и свободноподвижных организмов обрастания на экспериментальных пластинках в этом районе моря представлен в табл. 1.

На рис. 1 представлена кривая колебаний общего количества оседающих прикрепленных организмов по месяцам в течение трех лет наблюдений. Ежегодные подъемы кривой приходятся на летний период (июнь—август), когда оседает наибольшее количество прикрепленных организмов (см. табл. 1). Однако пики максимумов оседания приходятся на разные месяцы лета и отличаются величиной. Так, в 1954 г. максимум наблюдался в июле и дал величину около 8700 личинок на 0,1 м², в 1955 г.—в июне до 4300 и в 1956 г. в августе около 4600; однако наибольшее количество осевших личинок за весь летний период пришелся на 1956 г. (около 15 000), что явилось следствием более растянутого периода наибольшего оседания. Как видно из рис. 1, подъем кривых среднемесячных температур воды в море и температурный максимум приходятся на летний период, когда наблюдается и наибольшее оседание личинок. Едва ли можно сомневаться в причинной связи между этими явлениями.

Наиболее полный параллелизм наблюдался в 1956 г., когда обильное оседание личинок происходило в течение всего наиболее теплого периода; в 1955 и 1954 гг. этому препятствовал ветер (см. ниже).

Таблица 1

Оседание организмов обрастания в Геленджикской бухте по месяцам (число личинок на 0,1 м²)

	1954 г.							1955 г.											1956 г.								
	VI 21,5°*	VII 24,5°	VIII 24,8°	IX 22,7°	X 20,0°	XI 18,5°	XII 12,3°	I 9,6°	II 9,9°	III 9,3°	IV 11,1°	V 15,6°	VI 20,1°	VII 24,8°	VIII 24,0°	IX 23,0°	X 20,6°	XI 15,0°	aXII 10,3°	I 8,9°	II 6,4°	III 7,4°	IV 10,8°	V 15,2°	VI 20,0°	VII 22,5°	VIII 24,1°	IX 20,6°
Прикрепленные формы																												
Balanus improvisus Darv.	0	6650	450	30	570	0	0	—	—	15	0	0	0	15	60	15	30	0	0	0	0	0	0	0	15	90	15	30
Mytilus galloprovincialis Lam.	0	1260	90	0	60	90	30	—	—	30	15	0	15	1020	1065	75	60	0	0	0	0	0	0	0	0	60	840	225
Lepralia pallasiana Moll.																												
Membranipora repiachovi Ostr.	1050	360	240	330	15	60	15	—	—	0	135	105	3675	2460	345	330	150	0	15	30	0	0	90	870	3240	2900	3540	900
M. denticulata Busk.	15	0	0	0	0	0	0	—	—	15	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	15	30	0	0	0
Boverbankia sp.	30	255	0	1500	0	0	0	—	—	0	0	0	0	30	30	0	0	0	0	0	0	0	15	0	30	75	0	0
Botryllus schlosseri Sav.	30	30	15	15	15	30	15	—	—	0	15	60	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	45	15	0	0
Hydroidea	0	75	0	15	0	0	0	—	—	600	600	300	300	60	0	0	0	0	0	0	0	0	60	600	720	60	0	0
Spongia	60	0	15	0	0	0	0	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Всего . . .	1185	8630	810	1890	660	180	60	—	—	660	765	465	4020	3585	1500	420	240	0	15	30	0	0	180	1485	4080	3200	4395	1155
Подвижные формы																												
Gastropoda	30	30	0	0	0	0	0	—	—	0	0	0	15	15	45	225	60	0	0	0	0	0	0	15	45	0	0	15
Polychaeta (Errantia)	75	60	15	0	15	0	0	—	—	15	30	0	75	30	45	45	180	0	0	0	0	0	0	30	30	90	90	75
Amphipoda	15	0	0	0	0	0	0	—	—	30	75	315	180	0	45	120	30	0	0	0	0	0	0	0	0	45	60	90
Cypridina sp.	15	0	45	0	0	0	0	—	—	0	0	0	0	15	0	15	45	0	0	0	0	0	0	0	0	120	0	0
Всего . . .	1320	8720	870	1890	675	180	60	—	—	705	870	780	4290	3645	1635	825	555	0	15	30	0	0	180	1530	4155	3455	4565	1335

* Указаны среднемесячные температуры воды.

Зимнее (январь — март) понижение температуры отражается на сроках начала весеннего оседания личинок. Так, зимой 1955 г. температура держалась, как это видно на рис. 1, около 9,5° и значительное оседание личинок наблюдалось уже в марте — апреле, а в 1956 г. зимняя температура в феврале и марте была 6,5—7,5° и значительное оседание личинок началось только в мае. Различные годы характеризуются резким преобладанием то одних, то других групп организмов. Так, в 1954 г. в период наибольшего оседания резко преобладали балянусы, составляя 77% осевших организмов. В 1955 и 1956 гг. резко преобладали мшанки (Lepralia pallasiana Moll.), составляющие в 1955 г. 87% и в 1956 г. 78% осевших организмов, а балянусы, напротив, оседали в ничтожно малых количествах.

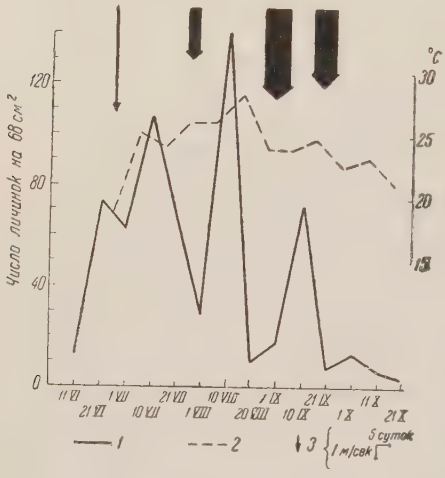


Рис. 2. Оседание личинок организмов обрастания в Геленджикской бухте летом 1955 г. (по десятидневкам). *1* — оседание, *2* — температура, *3* — ветер северо-восточного направления: ширина стрелки 0,5 мм = 1 сутки, длина стрелки 2,5 мм = 1 м/сек

В 1954 г. в заметных количествах оседала мшанка Boverbankia sp. (78% в сентябре) и почти полностью отсутствовали гидроиды, а в 1955 и 1956 гг. было обнаружено значительное число гидроидов и почти полностью отсутствовала Boverbankia.

Эти изменения в количественном составе оседающих организмов непосредственно связаны с колебаниями количества их личинок в планктоне того или иного года, обусловленными целым комплексом отчасти еще неизвестных нам факторов.

При более детальном подсчете (через каждые 10 дней) можно было установить значительные колебания в количестве оседающих личинок в летний период. Причиной таких колебаний мы считаем влияние ветра северо-восточного направления, вызывающего сгон верхних слоев воды из прибрежной зоны моря, а вместе с тем и вынос личинок в море.

На рис. 2 приведены кривые количества оседающих личинок за каждые 10 дней в течение летних и осенних месяцев 1955 г. Резкие понижения на кривой оседания личинок совпадают с периодом действия ветра. Так, подъем кривой в июне сменяется к 1 VII не очень глубоким понижением, обусловленным норд-остом, дувшим со скоростью 8 м/сек. К 10 VII наблюдается значительное поднятие кривой и новое падение ее к 1 VIII (4 суток ветра со скоростью 4 м/сек). Такая смена периодов обильного оседания личинок с периодами его резкого сокращения наблюдалась все лето и в начале осеннего периода. К ноябрю оседание полностью прекратилось в связи с осенним падением температуры.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
15 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Долгопольская, Тр. Севастопольск. биол. ст., 8 (1954). [2] В. Н. Никитин, ДАН, 58, № 6 (1947).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ю. В. РАКИТИН, А. В. КРЫЛОВ, К. Г. ГАРАЕВА и Т. М. ГЕЙДЕН

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НА ПРОРАСТАНИЕ КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ ПРИ ХРАНЕНИИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 IV 1958)

На протяжении последних лет проведен ряд исследований, направленных на выявление эффективных химических средств задержки прорастания клубней картофеля при хранении ([1–7]). Одним из наиболее интересных в этом отношении препаратов показал себя метиловый эфир α-нафтилуксусной кислоты, уже довольно широко применяемый на продовольственном картофеле ([8,9]).

В настоящей статье мы приводим результаты сравнительного испытания на клубнях картофеля 27 препаратов, относящихся к различным классам химических соединений. Все эти препараты были получены нами от Н. Н. Мельникова, Ю. А. Баскакова и К. С. Бокарева.

Препараты испытывали в виде дуста, приготовленного на молотой глине. Во всех случаях картофель опыливали из расчета 3 г дуста на 1 кг клубней. Большую часть препаратов испытывали в двух - трех дозах. Испытание проводили на картофеле Лорх, который был предоставлен нам подсобным хозяйством санатория АН СССР «Сосновый бор». Для каждой дозы препарата брали 2 кг клубней. Все пробы картофеля имели равное число приблизительно одинаковых по форме и величине клубней (средний вес клубня 50 г). Хранение картофеля всех вариантов, включая и контроль (необработанные клубни) производили в глиняных вазонах. Для каждого варианта отводили по два вазона; дно вазона, имеющее отверстие, закрывали двумя слоями оберточной бумаги. Клубни опыливали дустом послойно при толщине слоя в один клубень. Клубни контрольного варианта опыливали молотой глиной, обработанной этиловым эфиром из такого же расчета, как это делали при изготовлении дустов. Закончив опыливание, вазоны закрывали двумя слоями оберточной бумаги, обвязывали шпагатом и помещали в деревянные ящики, используемые для перевозки и хранения яблок. Обработку и хранение картофеля производили в специализированном каменном картофелехранилище плодоовощного комбината № 3 Мосплодоовощторга. Опыт был заложен 5 III, прекращен 31 VI 1952 г. При окончании опыта мы учли в каждом варианте вес ростков, потери веса клубней (физиологические потери — угар), количество образовавшихся клубней-деток.

Из табл. 1 следует, что различные по строению химические соединения довольно сильно различаются и по своему действию на клубне картофеля. Об этом свидетельствуют все три показателя, взятые для характеристики действия сравнивавшихся веществ: и образование ростков, и образование на обработанных клубнях молодых клубней-деток, и так называемые физиологические потери веса клубней, складывающиеся из траты веществ на процесс дыхания и потерь воды вследствие транспирации.

Наиболее активными ингибиторами прорастания оказались два соединения — изопропиловый эфир фенилкарбаминовой кислоты и метиловый эфир α-нафтилуксусной кислоты. Первое из этих веществ полностью задерживало образование ростков, будучи применено в дозе 25 мг/кг, второе сильно подавляло этот процесс, будучи использовано в дозах 50—100 мг/кг. Эти препараты оказались высокоэффективными веществами и как средства уменьшения физиологических и общих весовых потерь. Следует отметить также, что клубни, подвергшиеся действию этих препаратов, совершенно

Таблица 1

Влияние различных химических препаратов на прорастание клубней картофеля сорта Лорх при весенне-летнем хранении

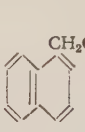
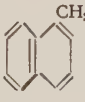
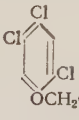
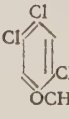
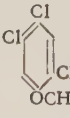
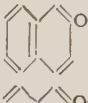
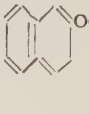
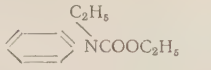
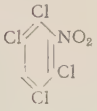
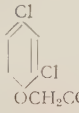
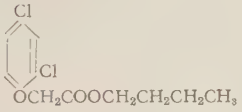
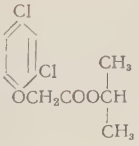
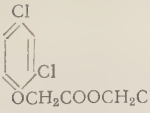
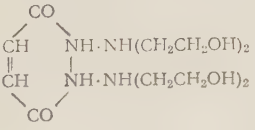
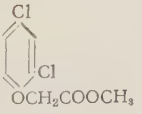
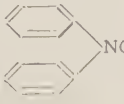
Соединение	Структурная формула	Доза вещества на 1 кг клубней		Вес ростков	Вес молодых клубней — деток	Потеря веса клубней (физиологические потери)	Общая потеря клубней (потеря веса клубня + ростки)
		в мг-мол.	в мг	в % к исходному весу клубней			
α-Нафтилуксусная кислота		4,30 6,45	800 1200	2,7 1,5	0 0	12,0 13,9	14,7 15,4
α-Нафтилацетамид		2,16	400	2,8	0	17,8	20,6
Метиловый эфир α-нафтилуксусной кислоты		0,12 0,25 0,50	25 50 100	2,5 1,8 1,0	0 0 0	7,8 8,0 9,4	10,3 9,8 10,4
α-Нафтилдиметиловый эфир		1,16 1,74 2,32	200 300 400	5,8 5,0 4,4	2,0 1,9 1,4	7,4 8,3 11,2	15,2 15,1 17,8
α-Нафтилметилэтиловый эфир		1,07 2,15 3,23	200 400 600	3,5 1,2 0,7	0,3 1,0 0	10,3 6,6 5,1	14,1 8,8 5,8
α-Нафтилметилизопропиловый эфир		1,00 3,00	200 600	4,0 0,8	1,3 1,1	4,1 6,4	8,4 8,3
α-Нафтилметилпропиловый эфир		1,00 2,00	200 400	2,7 1,7	0,9 0,8	10,3 6,6	13,9 9,1
α-Нафтилметилбутиловый эфир		0,93	200	8,3	1,0	3,7	13,0
2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота		1,56 4,69	400 1200	3,6 3,6	0 0	10,7 13,4	14,3 17,0
Метиловый эфир 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты		0,09 0,19 0,74	25 50 200	4,9 4,7 2,4	0 0 0	8,1 11,4 16,2	13,0 16,1 18,6
Бутиловый эфир 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты		0,32 0,64 1,28	100 200 400	3,7 2,5 2,4	0 0 0	9,0 11,4 14,1	12,7 13,8 16,5
β-Нафтоксиуксусная кислота		3,96 5,94	800 1200	12,4 11,9	0 0	11,7 15,1	24,1 27,0
Метиловый эфир β-нафтоксиуксусной кислоты		0,46 0,93 1,85	100 200 400	12,3 9,4 8,9	0 0 0	15,1 11,7 9,9	27,4 21,1 18,8

Таблица 1 (продолжение)

Соединение	Структурная формула	Доза вещества на 1 кг клубней		Вес ростков	Вес молодых клубней — деток	Потеря веса клубней (физиологические потери)	Общая потеря клубней (потеря веса клубня + ростки)
		в мг-мол.	в мг	в % к исходному весу клубней			
Изопропиловый эфир фенилкарбаминовой кислоты		0,14	25	0,4	0	4,3	4,7
		0,28	50	0,1	0	0,3	0,4
		0,56	100	0	0	11,2	11,2
		0,84	150	0	0	10,4	10,4
Этиловый эфир фенилкарбаминовой кислоты		1,21	200	0,3	7,5	8,7	16,5
		1,82	300	0,3	11,0	9,4	20,7
		2,43	400	0,3	11,8	13,0	25,1
Метиловый эфир фенилкарбаминовой кислоты		1,33	200	0,3	9,5	9,2	19,0
		2,66	400	0,2	8,4	11,2	19,8
		3,99	600	0,2	5,7	12,1	18,0
Этиловый эфир N-этил-N-фенилкарбаминовой кислоты		0,52	100	4,6	0,5	7,2	12,3
		1,04	200	4,8	0	8,8	13,6
		2,07	400	3,4	0	10,0	13,4
		3,11	600	2,7	0	12,7	15,4
Изобутиловый эфир фенилкарбаминовой кислоты		2,08	400	10,4	0	10,6	21,0
		3,12	600	10,6	0	7,8	18,4
Тетрахлорнитробензол		0,77	200	4,0	0	7,3	11,3
		1,53	400	3,3	0	10,3	13,6
		2,30	600	2,4	0	11,9	14,3
2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота		1,81	400	7,6	0	7,9	15,5
		3,62	800	4,9	0	11,8	16,7
		5,43	1200	6,1	0	14,8	20,9
Бутиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты		0,72	200	5,4	0	7,7	13,1
		1,44	400	3,6	0	9,2	12,8
Изопропиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты		0,76	200	8,4	0	9,1	17,5
		2,28	600	6,8	0	14,0	20,8
β-Хлорэтиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты		1,41	400	8,5	0	11,9	20,4
Диэтаноламиновая соль гидразида малеиновой кислоты		0,31	100	6,2	0	8,8	15,0
		1,24	400	5,9	0	11,6	17,5
Метиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты		0,43	100	9,3	0	10,6	19,9
		0,85	200	8,2	0	13,2	21,4
		1,28	300	7,5	0	16,1	23,6
Этиловый эфир N,N-дифенилкарбаминовой кислоты		1,66	400	8,4	0	10,0	18,4
Контроль				11,9	0	15,4	27,3

не давали деток. Благодаря такой ценной в практическом отношении характеристике изопропиловый эфир фенилкарбаминовой кислоты и метиловый эфир α-нафтилуксусной кислоты были рекомендованы для использования в условиях производства ([2], [3], [6]). Первым из этих соединений стали обрабатывать технический картофель ([6], [7]), а вторым — главным образом продовольственный ([6], [8], [9]). Практически не тормозила прорастание клубней β-нафтоксиуксусная кислота. Все же остальные препараты задерживали в той или иной мере этот процесс.

Величина физиологических потерь находилась в прямой корреляции с интенсивностью образования ростков. Наибольшие потери веса отмечены у сильно проросших контрольных клубней, не подвергшихся обработке химическими препаратами, а наименьшие — у слабо проросших клубней, обработанных изопропиловым эфиром фенилкарбаминовой кислоты в дозах 25—50 мг/кг. Вместе с этим необходимо отметить, что в тех случаях, когда прорастание было слабым, но наблюдалось обильное образование деток, например при обработке клубней этиловым и метиловым эфиром фенилкарбаминовой кислоты, физиологические потери были высокими. При обработке клубней изопропилфенилкарбаматом в дозах 100 и 150 мг/кг эти потери тоже были значительными, хотя в этом случае клубни совсем не проросли и не давали деток. Значительная убыль веса здесь, по-видимому, стоит в связи с усиленным токсическим действием повышенных доз препарата.

Что касается образования деток, то это явление наблюдалось у клубней, обработанных некоторыми соединениями из группы карбаматов (метиловый и этиловый эфиры фенилкарбаминовой кислоты, этиловый эфир N-этил-N-фенилкарбаминовой кислоты), группы производных нафталина (α-нафтилдиметиловый эфир, α-нафтилметилэтиловый эфир, α-нафтилметилизопропиловый эфир, α-нафтилпропиловый эфир, α-нафтилметилбутиловый эфир) и совершенно не было отмечено у клубней, обработанных феноксисоединениями и диэтаноламиновой солью гидразида малеиновой кислоты. Рассматривая варианты, где было отмечено наличие деток, нетрудно заметить, что количество образовавшихся деток находится в известных пределах в определенной зависимости от степени задержки прорастания клубней: чем меньше ростки, тем больше деток (этиловый и метиловый эфиры фенилкарбаминовой кислоты), и, наоборот, чем больше ростки, тем меньше деток (α-нафтилметилбутиловый эфир, этиловый эфир N-этил-N-фенилкарбаминовой кислоты).

Таким образом, все испытанные препараты в той или иной мере задерживают прорастание клубней картофеля. Наиболее активными ингибиторами прорастания показали себя два препарата: метиловый эфир α-нафтилуксусной кислоты и изопропиловый эфир фенилкарбаминовой кислоты. В дозах, достаточных для задержки прорастания, эти препараты не вызывают нежелательное образование молодых клубней-деток и существенно снижают весовые потери картофеля.

Выявлен ряд препаратов, сильно задерживающих прорастание картофеля, но вызывающих образование деток. Наиболее обильное образование деток было отмечено при обработке клубней метиловым и этиловым эфирами фенилкарбаминовой кислоты. Сопоставление тех вариантов, где были обнаружены детки, показало, что образование деток находится до некоторой степени в обратной зависимости от величины ростков.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
27. II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. E. Denny, Contrib. Boyce Thompson Inst., **14**, 15 (1945). [2] Ю. В. Ракитин, Применение ростовых веществ в растениеводстве, М., 1947. [3] Ю. В. Ракитин, А. В. Троян, ДАН, **66**, 483 (1949) [4] A. Rhodes, W. A. Sexton, L. G. Spensep, W. G. Temleman, Res., **3**, 189 (1950). [5] H. Offte, Angew. Chem., **46**, № 19, 453 (1950) [6] Ю. В. Ракитин, Природа, 5, 106 (1952). [7] Д. А. Коржуев, Сад и огород, **10**, 49 (1953). [8] Ю. В. Ракитин, Физиол. раст., **2**, № 1, 84 (1954). [9] Ю. В. Ракитин, А. В. Крылов, Как предупредить прорастание картофеля при хранении и транспортировке, Изд. АН СССР, 1957.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. В. ЯКОВЛЕВА и Е. И. МИНИНА

К ВОПРОСУ О ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ РОЛИ МОЛИБДЕНА В РАСТЕНИИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 IV 1958)

В последнее время большое внимание исследователей привлекает вопрос о значении молибдена в питании растений и повышении урожаев сельскохозяйственных культур.

Установлено, что молибден необходим для жизни клубеньковых бактерий и что без достаточного снабжения молибденом бобовые растения неспособны фиксировать атмосферный азот.

Исследованиями Матуашвили ([3]) показано, что Mo является необходимым элементом для нормальной жизнедеятельности Azotobacter chroococcum и что он усиливает процесс фиксации атмосферного азота до 600—700% по сравнению с контролем.

Особенно велико значение Mo в процессах превращения азотистых веществ. Установлено ([5, 8, 9] и др.), что молибден необходим в системе восстановления нитратов, в отсутствие его нитраты накапливаются в растительных тканях и синтез белков тормозится.

При выращивании растений на питательной среде с молибденовой недостаточностью внесение Mo вызывает глубокие изменения в обмене веществ.

Наряду с уменьшением нитратного азота увеличивается количество аминного и амидного азота и, как следствие этого, улучшается синтез белка.

В последнее время появились исследования, дающие возможность полагать, что физиологическая роль Mo этим не ограничивается и что, по-видимому, молибден играет большую роль в окислительно-восстановительной системе.

В качестве восстанавливающего агента в обмене веществ растительного организма существенная роль принадлежит цистеину ([2]). Восстановительные свойства цистеина зависят от группы SH, т. е. сульфгидрильной группы. Цистеин в живой клетке очень легко превращается в диаминодитиодикарбоновую кислоту — цистин. С такой же легкостью происходит и обратный переход.

Взаимное превращение цистеина в цистин представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, поскольку в одном случае отнимается водород, а в другом он присоединяется.

Летом 1957 г., имея дело с растениями, как хорошо обеспеченными молибденом, так и голодающими в отношении этого элемента, мы провели наблюдения за содержанием SH в растениях обеих этих групп.

Определение сульфгидрильных групп проводилось нами по С. М. Прокошеву.

В табл. 1 приводятся данные по урожаю и по содержанию SH в листьях клевера, выращенного на кислой подзолистой почве (pH 4,2) по фону, в разной степени обеспеченному фосфором, — при внесении молибдена и без него. Mo в виде $(NH_4)_2MoO_4$ вносился в почву из расчета 2 мг Mo на 1 кг почвы.

Как видно из табл. 1, количество сульфгидрильных групп под влиянием молибдена значительно снижается по всем вариантам опыта.

Таблица 1

Растение	Вариант опыта	Сухой вес надз. массы в 1 г на сосуд		Содержание SH в мг на 100 г	
		—Mo	+Mo	—Mo	+Mo
Клевер	0,1 г P_2O_5 на сосуд	16,4	19,3	62,9	58,3
	0,5 г P_2O_5 » »	19,0	31,3	56,8	39,9
	1,5 г P_2O_5 » »	22,1	42,6	52,2	44,5
Салат	$N_1S_{1/4}$	8,6	23,5	18,42	0
	N_1S_1	5,8	19,9	7,67	0
	$N_2S_{1/4}$	2,2	9,9	38,37	13,81
	N_2S_1	3,4	9,3	6,14	0

Примечание: N_1 — 0,3 г N и N_2 — 1 г N на сосуд в виде $Ca(NO_3)_2 + KNO_3$; $S_{1/4}$ — 0,05 г и S_1 — 0,21 г S на сосуд в виде $NaHSO_4$.

Еще более отчетливо проявилось действие Mo на снижение сульфгидрильных групп в другом опыте, проведенном с салатом (см. табл. 1), где молибден вносился по фону различных доз азота и серы: 12 мг Mo на сосуд в виде $Na_2\ MoO_4$.

Во всех вариантах опыта с салатом, так же как и в опыте с клевером, внесение молибдена резко снижало количество сульфгидрильных групп. Известно, что при снижении содержания сульфгидрильных групп в растении активизируются окислительные процессы, одностороннее усиление которых могло бы повести к непроизводительной трате пластических веществ и торможению роста растений. Однако в присутствии молибдена отрицательного действия усиления окислительных процессов не наблюдается, так как одновременно с этим под влиянием молибдена повышается уровень азотного питания.

Как видно из табл. 1, мы не только не наблюдаем снижения урожая от внесения молибдена, но, наоборот, под влиянием молибдена урожай повышается, особенно значительно по фону, хорошо обеспеченному фосфором (1,5 г P_2O_5 на сосуд).

Как показали исследования, углеводно-белковый обмен в листьях клевера под влиянием молибдена складывается по-разному в зависимости от уровня фосфорного питания (см. табл. 2).

Таблица 2

Влияние Mo на углеводородно-белковый обмен в листьях клевера при различном уровне фосфорного питания

Вариант	Сухой вес листьев в г на сосуд		Белковый азот				Сумма сахаров в %	
			в %		в мг на сосуд			
	—Mo	+Mo	—Mo	+Mo	—Mo	+Mo	—Mo	+Mo
0,1 г P_2O_5 на сосуд	8,9	10,4	3,5	3,1	311	322	3,1	4,9
1,5 г P_2O_5 » »	10,5	17,8	3,6	3,8	378	676	4,0	3,1

Как видно из табл. 2, на низком уровне фосфорного питания молибден снижает синтез белковых веществ. Обратная картина наблюдается при внесении молибдена в почву по фону, хорошо обеспеченному фосфором (1,5 г P_2O_5 на сосуд).

Усиление синтетической деятельности растений под влиянием молибдена при достаточной обеспеченности фосфором особенно хорошо видно, если

количество белкового азота, содержащегося в листьях клевера, выразить в милиграммах на сосуд.

Если в опыте № 1 эта величина при внесении молибдена почти не меняется, то при внесении Мо по хорошо обеспеченному фосфором фону количество белкового азота повышается.

Резкое повышение синтетической деятельности наряду со снижением количества сульфгидрильных групп приводит к тому, что под влиянием молибдена не только не наблюдается отрицательного действия усиления окислительных процессов, но имеет место значительное повышение урожая. Можно предположить, что в этом случае при внесении молибдена усиление окислительных процессов играет даже положительную роль, приводя к ускорению созревания растений, что наблюдалось в наших опытах, а также в опытах других исследователей ([4]).

В литературе есть указания на возможность участия молибдена в окислительно-восстановительной системе. Согласно этим исследованиям ([6], [7]), наличие цистеина (определяемое методом бумажной хроматографии) было обнаружено в растительных тканях цветной капусты только при недостатке молибдена; растения, в достаточной степени снабженные этим элементом, никогда не содержали цистеина, в них всегда присутствовала более окисленная аминокислота — цистин.

Приведенный материал дает основание говорить, что физиологическая роль молибдена не ограничивается его участием в азотном обмене веществ, но что он играет большую роль в окислительно-восстановительной системе.

Поступило
21 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии, 1951. [2] В. Л. Кретович, Основы биохимии растений, М., 1952. [3] С. И. Матуашвили, Микробиология, **16**, 1, 19 (1947). [4] Е. П. Широков, Докл. ВАСХНИЛ, в. 2 (1957). [5] E. J. Hewitt, Internat. Congr. Biochem., Abstr. Comm. 1 Congr., 1949. [6] E. J. Hewitt, Agr. Rev., **3**, № 2, (1957). [7] E. J. Hewitt, S. C. Agarwala, A. H. Williams, J. Hort. Sci., **32**, 34 (1957). [8] E. C. Mulder, Plant and Soil, 1, 94 (1948). [9] D. Spencer, J. G. Wood, Austr. J. Biol. Sci., **7**, 425 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Р. П. ЖЕНЕВСКАЯ

РОЛЬ НЕРВНЫХ СВЯЗЕЙ НА РАННИХ ЭТАПАХ РЕГЕНЕРАЦИИ МЫШЦЫ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 25 III 1958)

Исследование роли нервно-мышечных связей в формообразовательных процессах, протекающих в мышцах при их восстановлении после травматического повреждения, представляет несомненный интерес для выяснения трофической функции нервной системы.

О значении нервной системы для восстановительных процессов в мышечной ткани существуют противоречивые мнения.

Некоторые исследователи, основываясь на данных, полученных при культивировании эмбриональной мышечной ткани in vitro, считают, что дифференцировка поперечнополосатых мышечных волокон возможна и в отсутствие нервных связей ([1], [2]). Высказывается мнение, что денервация не отражается ни на характере, ни на скорости восстановительных процессов в травмированных мышцах взрослых животных ([3], [4]).

Ряд авторов, не отрицая возможности дифференцировки поперечнополосатых мышечных волокон при регенерации денервированной мышцы, приходит, однако, к выводу, что восстановление дефекта мышечной ткани в этих условиях происходит медленнее и далеко неполно — образуется соединительнотканный рубец ([5–7]).

Глубокую зависимость восстановительных процессов в поперечнополосатой мышечной ткани от развития нервных элементов устанавливают гистологические и физиологические исследования Студитского и Стригановой ([8]), Студитского ([9]), Стригановой ([10]), Игнатьевой ([11], [12]), Корытного ([13], [14]), Сперанской ([15]) и др.

Исследуя условия, необходимые для восстановления функционирующей скелетной мускулатуры, мы обращали специальное внимание на роль нервно-мышечной связи в регенерации полностью удаленных мышц из измельченной мышечной ткани. Ранее полученными данными было показано, что в результате аутотрансплантации измельченной мышечной ткани в ложе удаленной икроножной мышцы у белых крыс при условии сохранения целости большеберцового нерва образуется мышечный орган, отвечающий сокращением на раздражение нерва индукционным током; микроскопическое исследование показало новообразование поперечнополосатых мышечных волокон, протекающее параллельно восстановлению нервно-мышечных связей — развитию в регенерате моторных бляшек ([16]).

В условиях нарушенной иннервации на месте трансплантата развивается соединительнотканный тяж, не обладающий сократительной активностью, а мышца образуется только в случаях спонтанного восстановления нервных связей ([17]).

В настоящем исследовании с целью уточнения роли нервной системы на ранних, дофункциональных этапах регенерации были проведены три серии опытов на белых крысах в возрасте 2,5—3 месяца:

I. Аутотрансплантация измельченной мышечной ткани в ложе удаленной икроножной мышцы с сохранением целости большеберцового нерва. II. Аутотрансплантация с одновременной перерезкой и отведением в сторо-

ну нервного ствола (центральный конец нерва подшивался к соседней мышце). III. Аутотрансплантация, сопровождавшаяся перерезкой и отведением в сторону нервного ствола через 10 дней после операции.

Материал фиксировался через 10 дней, 21—22 дня и 40—45 дней после аутотрансплантации. Всего было исследовано 70 регенератов (по 10 на каждый срок фиксации).

Перед забоем животные подвергались исследованию сократительной активности регенерировавших мышц путем определения порога возбудимости при раздражении нерва индукционным током.

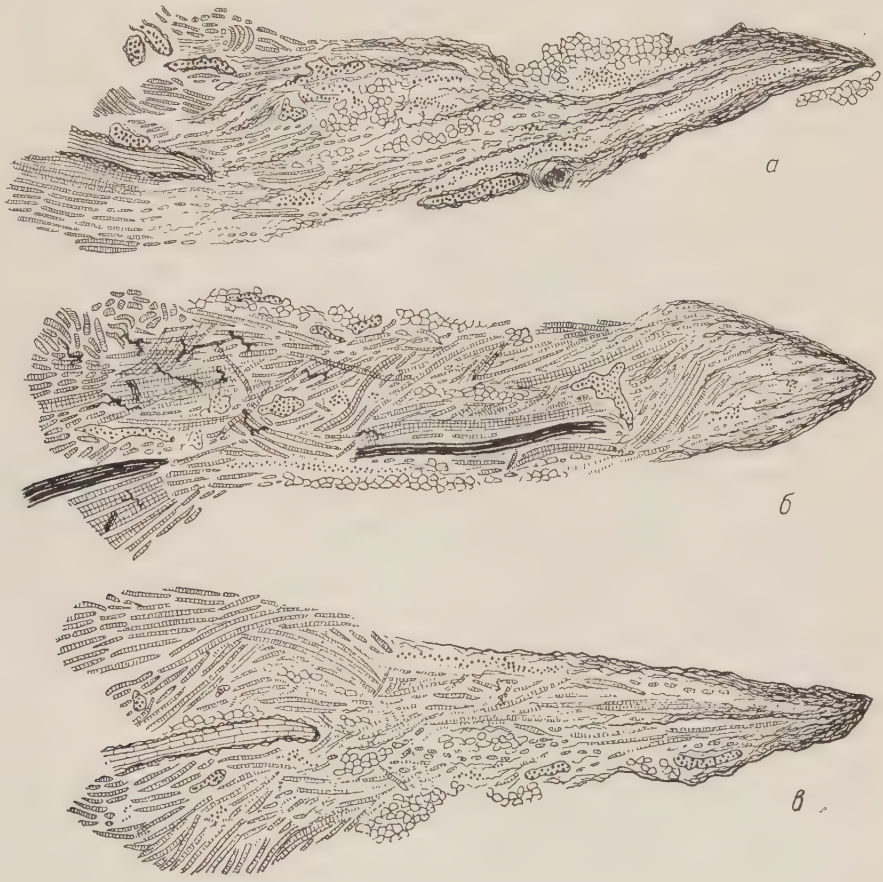


Рис. 1. Регенерат через 22 дня после пересадки измельченной мышечной ткани взамен удаленной икроножной мышцы. Ок. 4, об. $1^1/_2$ ×.Схематизовано. *а* — одновременная денервация, *б* — сохранение нерва, *в* — денервация через 10 дней после операции

Исследуемые мышцы взвешивались, фиксировались в 12% нейтральном формалине и обрабатывались методом импрегнации по Бильшовскому — Грос — Лаврентьеву и методом Шпильмейера.

Полученные результаты подтверждают прежние данные о том, что в условиях денервации, произведенной одновременно с аутотрансплантацией, регенерация из измельченной мышечной ткани задерживается на миобластической и ранней миосимпластической фазах развития; дальнейшая дифференцировка мышечной ткани идет весьма слабо, в результате чего трансплантаты через 21—22 дня после операции содержат лишь немногочисленные атипические поперечнополосатые мышечные волокна в проксимальной части регенерата, в основном же состоят из миобластов, мышечных трубочек, рыхлой соединительной ткани и не отвечают сокращением на раздражение индукционным током (рис. 1 *а*). Через 40 дней мышечные элементы

подвергаются атрофии и регенераты в большинстве случаев представлены соединительнотканными тяжами.

В то же время, при условии сохранения целости нерва, регенераты через 21—22 дня после аутотрансплантации построены из тонких поперечнополосатых мышечных волокон и мышечных трубочек, местами прослоенных рыхлой соединительной тканью. В проксимальном конце регенератов постоянно обнаруживаются переплетающиеся нервные волокна, часть которых имеет уже тонкую мякотную оболочку. Нервные волокна оканчиваются колбовидными вздутиями или формирующимися моторными бляшками. Во всех исследованных случаях регенераты обнаруживают наличие сократительной активности при раздражении индукционным током нервного ствола (рис. 1 *б*).

К 40—45 дням сократительная активность повышается, а микроскопическое исследование показывает, что регенераты содержат только дифференцированные поперечнополосатые мышечные волокна, увеличившиеся в диаметре и снабженные моторными бляшками разной степени зрелости. В регенератах содержится варьирующее количество соединительной ткани.

Представленные данные подтверждают также установленный ранее факт привлечения регенерирующих нервных волокон бурным восстановительным процессом, протекающим в трансплантате; несмотря на далекое отведение большеберцового нерва, которое производилось в настоящих опытах (на 1,5—2 см от трансплантата), от центрального конца отведенного нерва к регенерату устремляется мощный поток аксонов и в ряде случаев врастает в регенерат; в этих случаях через 21—22 дня после операции на препаратах обнаруживаются дифференцированные поперечнополосатые мышечные волокна.

Особенно интересными представляются нам результаты, полученные в серии опытов с денервацией регенератов через 10 дней после пересадки измельченной мышечной ткани, когда регенераты находятся на стадии перехода от миобластической фазы к миосимпластической. Они содержат миобласты, мышечные трубочки, клеточные элементы соединительной ткани, а в проксимальном конце — врастающие в толщу регенератов тонкие нервные волокна. Последние не имеют миэлиновой оболочки и представляют собой голые осевые цилиндры, заканчивающиеся колбовидными свободнолежащими расширениями или контактирующие с мышечными элементами в виде тонкого кончика или короткой кисточки.

В местах контакта нервных и мышечных элементов иногда наблюдаются небольшие скопления ядер (рис. 2 *а*) или ядерные цепочки (рис. 2 *б*). Регенераты на этой стадии еще не обладают сократительной активностью.

Исследование микроскопического строения регенератов этой серии опытов через 21—22 дня после аутотрансплантации обнаруживает, что дифференцировка мышечной ткани продолжается и после денервации: во всех исследованных случаях регенераты в основном построены из поперечнополосатой мышечной ткани, но не содержат нервных волокон; реакция на раздражение нерва индукционным током не обнаруживается.

Новообразованные мышечные волокна имеют, однако, атипический вид: тусклую, диффузно окрашенную саркоплазму, слабо выраженную поперечную полосатость, плохо выявляющиеся ядра (рис. 1 *в*). В дальнейшем денервированные регенераты подвергаются атрофии и через 40 дней после операции содержат больше соединительной ткани, чем мышечной.

Изложенные данные, по нашему мнению, представляют значительный интерес для понимания природы нервной трофики. Они дают реальную возможность отделить трофическое влияние нервной системы от функционального, что считается неосуществимым, согласно господствующим в настоящее время в физиологии представлениям ([18]). Контакт с нервными элементами в еще дофункциональном периоде отражается на трофике регенерирующей мышечной ткани, вызывая рост и дифференцировку мышечных волокон. Наиболее существенным в этом феномене, с нашей точки зрения, является

то, что процессы роста и дифференцировки миогенной ткани продолжаются и по прекращении контакта с нервными волокнами, после отведения нерва. Можно ли считать, что отношения нерва с миогенной тканью, вызывающие рост и дифференцировку мышечных волокон, по своей природе подобны эмбриональным индукционным отношениям, покажут дальнейшие исследования.

Рис. 2. Контакт нервных и мышечных элементов (миобластов и мышечных трубочек) в регенерате через 10 дней после аутотрансплантации измельченной мышечной ткани в условиях сохраненной иннервации. Ок. 15, об. 90 ×. Объяснение в тексте

Вопрос о причинах роста и дифференцировки мышечных волокон, наблюдающихся в слабой степени в проксимальном конце регенерата в условиях денервации, произведенной одновременно с пересадкой измельченной мышечной ткани, следует, очевидно, решать в том смысле, что в качестве условий роста и дифференцировки выступает механический фактор — натяжение. Этот фактор не исключается также и в опытах с денервацией на 10 день после пересадки. Однако он является недостаточным для поддержания процессов дифференцировки в течение продолжительного срока.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
18 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. М. Григорьев, Тр. 1-й гистол. конфер. 24—31 марта 1934 г., М., 1935. [2] А. А. Манина, Тез. докл. конференц. по итогам научн. исследов. работ за 1953 г., Инст. эксп. мед. АМН СССР, 1954. [3] E. Kirby, Anat. Ber. Ziegler's Beitr. z. Path. Anat., **2** (1892). [4] З. И. Крюкова, Арх. анат., гистол. и эмбриол., **19**, в. 3 (1938). [5] Н. Я. Фойницкий, К вопросу о влиянии нервов на заживление травматических повреждений произвольных мышц, Диссертация, СПБ, 1895. [6] Т. В. Видик, В кн. Реактивность и пластичность тканей, М.— Л., 1953. [7] К. Б. Даниярова, Репаративная регенерация скелетной мышечной ткани голени после перерезки седалищного и бедренного нервов, диссертация, 1 Ленингр. мед. инст., 1955. [8] А. Н. Студитский, А. Р. Стриганова, Восстановительные процессы в скелетной мускулатуре, М., 1951. [9] А. С. Студитский, Тр. Инст. морфол. жив. им. А. Н. Северцова АН СССР, **11** (1954). [10] А. Н. Стриганова, ДАН, 89, № 4 (1953). [11] З. П. Игнатьева, Тр. Инст. морфол. жив. им. А. Н. Северцова АН СССР, **11** (1954). [12] З. П. Игнатьева, ДАН, **100**, № 4 (1955). [13] Е. Я. Корытный, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 5, 42 (1953). [14] Е. Я. Корытный, Тез. докл. 11-й научн. конфер. Смоленск. мед. инст., Смоленск, 1957, [15] Т. А. Сперанская, Тр. Инст. морфол. жив. им. А. Н. Северцова АН СССР, 6, (1952). [16] Р. П. Женевская, ДАН, 96, № 1 (1954). [17] Р. П. Женевская, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6, 90 (1955). [18] М. Л. Боровский, Журн. невропат. и псих., **57**, в. 9 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ФИЗИОЛОГИЯ

Д. ПОПОВИЧ

РОЛЬ ГИПОТАЛАМУСА В РЕГУЛЯЦИИ МОТОРНОЙ ФУНКЦИИ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

(Представлено академиком К. М. Быковым 21 III 1958)

В настоящее время рефлекторная теория молокоотдачи получила полное экспериментальное обоснование ([1], [2]). Кроме того, ряд авторов ([3], [4]) показывает, что, дозируя количество доильных стимулов, можно вызвать многократно частичную молокоотдачу. Это так называемое дробление молокоотдачи является результатом того, что количество окситоцина, освобождаемого нейрогипофизом в ответ на небольшое число доильных раздражений, настолько мало, что не в состоянии вызвать сильное сокращение миоэпителиальных клеток и полное изгнание молока из альвеол в цистерну.

Имеются также указания на некоторые механизмы торможения молокоотдачи ([5], [2], [6]). При этом предполагается, что главная роль принадлежит адреналину надпочечников ([5]), а не центральному торможению выхода окситоцина из нейрогипофиза в кровяное русло. В экспериментальном отношении этот вопрос меньше всего разработан, и нет убедительных доказательств, позволяющих судить о наличии такого рода торможения. Поскольку гипоталамические ядра принимают участие в проведении нервных импульсов с молочной железы к нейтрогипофизу ([7]), мы поставили перед собой задачу выяснить их роль в торможении рефлекса молокоотдачи, а также детально разработать вопросы, связанные с его дроблением.

Опыты были поставлены с июля по октябрь 1956 г. и с апреля по август 1957 г. на 10 лактирующих козах Научно-опытной станции Института физиологии им. И. П. Павлова АН СССР. Для непосредственного раздражения гипоталамических ядер был применен метод хронического вживления электродов ([7],[8]). Источником раздражения служил электронный стимулятор, дающий прямоугольные импульсы разной частоты, амплитуды и продолжительности. Мы пользовались током напряжением от 1 до 3,5 в, частотой 50 колебаний в секунду и длительностью импульса 10 м сек. Раздражения производились униполярно. Индифферентный электрод в виде свинцовой пластинки (площадь 10 дм^2) был расположен на шее животного. Получаемые эффекты молокоотдачи и молоковыведения регистрировались на кимографе.

Для выяснения роли эфферентных нервов молочной железы в регуляции ее моторной функции была поставлена серия опытов на животных с односторонней денервацией вымени. После завершения опытов животные забивались и гистологическим методом определялись те нервные образования, которые подвергались раздражению. Серийные горизонтальные срезы мозга толщиной 15—20 μ красились гематоксилин-эозином и по Ван-Гизону.

На рис. 1 приводится схема расположения электродов с условными сокращениями, которые написаны и на кимограммах.

Раздражение супраоптических ядер гипоталамуса вызвало молокоотдачу как с интактной, так и с денервированной половины вымени (рис. 2 *А*, *1*, 2). Этот факт позволяет нам заключить, что полученный эффект в его конечной части является результатом действия гуморального агента на

миоэпителиальные элементы обеих долей вымени. Однако при детальном анализе латентного периода и величины рефлекса были выявлены и различия в ответной реакции денервированной и интактной сторон вымени. Они заключаются в том, что на денервированной стороне молокоотдача начинается раньше и совершается с большей интенсивностью, чем на интактной. Так, в опыте 5 IV (рис. 1*А*), несмотря на то, что в альвеолярном отделе обеих долей содержалось одинаковое количество молока (по 200 см³ в каждой), при первом раздражении из денервированной стороны вытекло 65 см³, а из интактной — только 40 см³ молока, при втором раздражении —соответственно 55 и 40 см³. Оставшееся молоко было получено доением, массажем и внутримышечным введением питуитрина. Эта повышенная чувствительность денервированной стороны вымени к окситоцину в наших опытах проявлялась больше тогда, когда сила применяемого раздражения была равна или немного выше пороговой. В подобных условиях количество освобождаемого окситоцина нейрогипофизом настолько мало, что его действие на миоэпителиальные клетки молочной железы может быть выявлено только на денервированной стороне, тогда как на интактной оно почти незаметно.

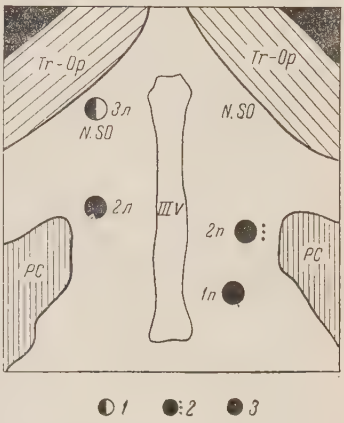


Рис. 1. Места расположения электродов в гипоталамусе. Схематический рисунок с горизонтального среза гипоталамуса над перекрестом зрительных нервов. *Tr — Op* — оптический тракт, *N. SO* — супраоптическое ядро, *IIIv* — III жедудочек, *PC* — ножка мозга, *1* — точка молокоотдачи, *2* — точка дефекаций + торможение молокоотдачи, *3* — точка торможения молокоотдачи

Как видно из рис. 2 *Б*, молокоотдача в ответ на раздражение супраоптических ядер в течение одного и того же опыта может быть вызвана несколько раз. В других опытах нам удалось установить наличие прямой зависимости между силой раздражения и величиной получаемого эффекта.

Эти данные дают нам возможность с большей уверенностью заключить, что в основе дробления молокоотдачи лежит механизм многократного (малыми порциями) освобождения окситоцина нейрогипофизом. Интенсивность этого процесса зависит от силы и продолжительности действия применяемого раздражителя (доение, сосание или непосредственное раздражение супраоптических ядер).

Из этого следует, что при прочих равных условиях полнота молокоотдачи определяется эффективностью доильных стимулов, обеспечивающих освобождение нейрогипофизом такого количества окситоцина, которое вызывает полное опорожнение альвеолярного отдела вымени.

Если супраоптические ядра являются звеньями в рефлексе молокоотдачи, то можно предполагать, что они же в какой-то мере ответственны и за его торможение (соответствующие опыты проведены на 3 козах).

Торможение рефлекторной отдачи молока чаще всего наблюдается тогда, когда одновременно с действием безусловного раздражителя действуют и другие непривычные для животного посторонние раздражители. Это одновременное действие двух раздражителей нами проверено в собственных опытах.

Из рис. 2 *Б*, *1* видно, что раздражение точки *3 л* (супраоптические ядра) вызывает четкий эффект молокоотдачи. Одновременное раздражение этого пункта и другого участка гипоталамуса, который при отдельном раздражении вызывает дефекацию (*2 п*) ведет к торможению обеих указанных реакций (рис. 2 *Б*, *2*). Это торможение не оставляет за собой особо продолжительного последействия, поскольку повторное раздражение супраоптического ядра снова вызывает молокоотдачу (рис. 2 *Б*, *3*).

Сопоставление данных гистологического анализа срезов мозга с результатами физиологических опытов показывает, что аналогичные тормозные процессы могут быть вызваны и при одновременном раздражении точек *3 л + 2 л* и *3 л + 1 п*. Кроме того, раздражение точек *2п*, *2л* и *1п* способно затормаживать и эффект доильных стимулов, которые в обычных условиях вызывают молокоотдачу (рис. 2 *Б 4* (*2 п +* доение) и 5 (одно доение).

Описанные тормозные реакции нельзя рассматривать как результат эфферентных нервных влияний на молочную железу, так как одна половина

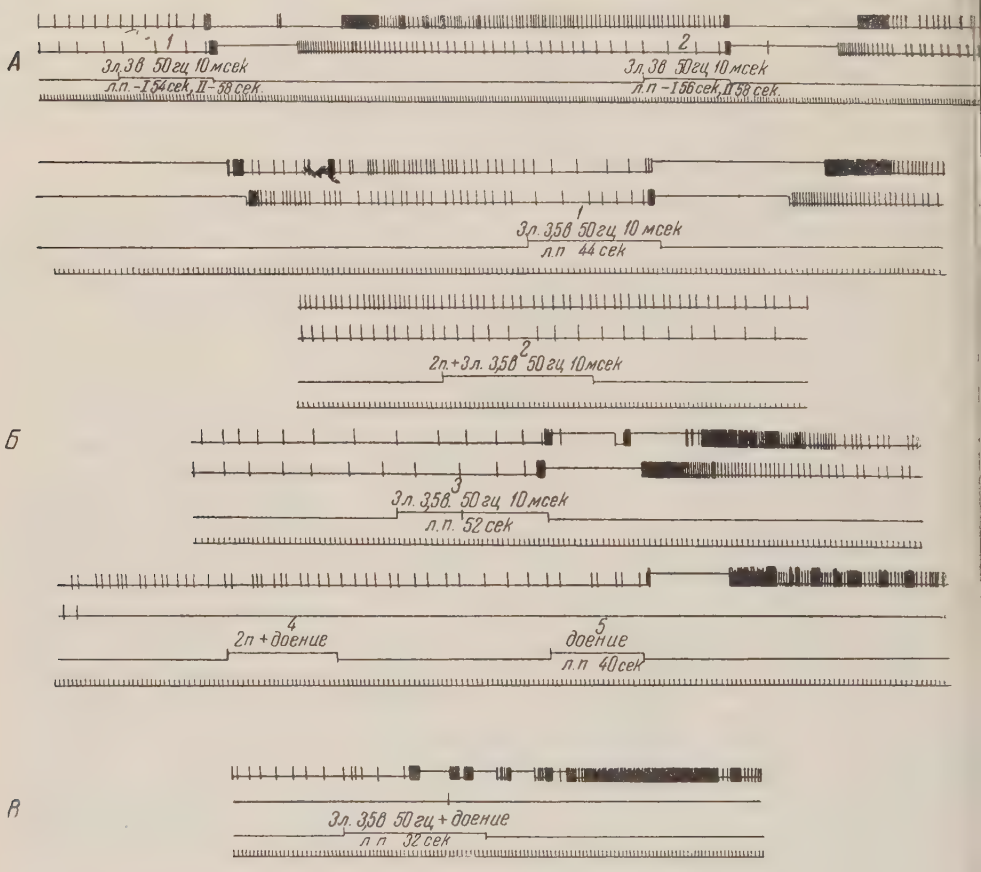


Рис. 2. Дробление и торможение рефлекса молокоотдачи при раздражении гипоталамических ядер. *А* — молокоотдача при раздражении супраоптических ядер, *Б* — дробление и торможение молокоотдачи при раздражении супраоптических ядер, *В* — молокоотдача при одновременном раздражении супраоптических ядер и доении. Сверху вниз: запись молоковыведения с левой денервированной стороны, запись молоковыведения с правой интактной стороны, отметка раздражения, отметка времени (2 сек.) (на кимограммах *3 л.*, *2 п.*—№№ электродов, *л. п.*—латентный период)

вымени была денервирована и в случае выделения окситоцина в кровь его действие на денервированной стороне могло бы проявиться. Это торможение не является также результатом действия адреналина, который выделяется надпочечниками при раздражении гипоталамических ядер, поскольку и после денервации надпочечников оно сохраняется. Кроме того, в литературе имеется указание, что адреналин может препятствовать не только нормальной молокоотдаче, но ведет и к полному прекращению молоковыведения ([9]).

Из приведенных кимограмм видно, что при торможении рефлекса молокоотдачи процесс молоковыведения не претерпевает никаких изменений. Это служит косвенным доказательством того, что при одновременном раз-

дражении супраоптических ядер и других нервных образований среднего и заднего гипоталамуса не происходит выделение адреналина надпочечниками. Поэтому можно заключить, что в данных случаях происходит центральное торможение выхода окситоцина из нейрогипофиза в кровяное русло.

Интимную природу этого тормозного процесса пока трудно выяснить. Возможно, что при одновременном раздражении двух точек гипоталамуса, выполняющих разные специфические функции, вследствие конвергенции иррадиирующих двух волн возбуждения «происходит срочная задержка одних нервных возбуждений другими» ([10]) и тем самым торможение обеих специфических реакций.

Такое объяснение, как нам кажется, оправдано тем, что применяемые раздражители были средними по силе и не могли вызвать пессимальное состояние гипоталамических ядер. Это вытекает из того, что одновременное раздражение супраоптических ядер и доение ведет не к торможению рефлекса молокоотдачи, а, наоборот, к его усилению (рис. 2 *В*).

В настоящее время некоторые авторы ([8], [11]) разделяют гипоталамус на передний — парасимпатический и задний — симпатический отделы. Поэтому не исключена также возможность, что торможение рефлекса молокоотдачи при раздражении точек *2 л*, *2 п* и *1 п* обусловлено тем, что задние отделы гипоталамуса оказывают тормозящие влияния на передние. Однако высказанные предположения нуждаются еще в экспериментальном анализе.

Выводы. 1. Раздражение супраоптических ядер гипоталамуса вызывает молокоотдачу.

2. В основе феномена дробления молокоотдачи лежит процесс частичного и повторного сброса окситоцина нейрогипофизом в кровь. Интенсивность этого процесса находится в прямой зависимости от силы и продолжительности применяемого раздражителя.

3. Экспериментально доказана возможность центрального торможения выхода окситоцина из нейрогипофиза в кровяное русло, что ведет и к торможению молокоотдачи.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
17 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. Y. Folley, The Physiology and Biochemistry of Lactation, London, 1956. [2] И. А. Барышников, М. Г. Закс и др., Журн. общ. биол., **12**, № 6 (1951). [3] Г. А. Цахаев, Тр. Инст. физиол. им. И. П. Павлова АН СССР, **4**, 5 (1955). [4] М. А. Гофман, Там же, **4**, 22 (1955) [5] B. A. Gross, J. Endocrinol., **8**, № 3, XIII (1952); 9, № 1, 7 (1953). [6] Х. Дюсембин, Вопросы физиологии сельскохозяйственных животных, Изд. АН СССР, 1957, стр. 310. [7] B. Andersson, Acta Physiol. Scand., **23**, Fasc. 1 (1951). [8] W. R. Hess, Die Organisation des vegetativen Nervensystems, 1948. [9] Е. С. Левицкая, Тр. Инст. физиол. им. И. П. Павлова, **4**, 58 (1955) [10] А. А. Ухтомский, Собр. соч., **4**, 1954, стр. 127. [11] J. F. Fulton, Physiology of the Nervous System, 1947.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 1

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Л. П. СПАССКАЯ

О ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СООТНОШЕНИЯХ АРЕАЛА ВИДА И ЗОНЫ ЗАРАЖЕНИЯ У ЦЕСТОД ПЕРЕЛЕТНЫХ ПТИЦ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 21 III 1958)

В период с 2 VII по 11 IX (лето и начало осени) 1947 г. в районе среднего плеса р. Печоры (Коми АССР) работала гельминтологическая экспедиция (265 СГЭ), организованная Лабораторией гельминтологии АН СССР. Экспедиция произвела 1211 полных вскрытий диких позвоночных, в том числе 961 экземпляр птиц (81 вид 9 отрядов). Из них 352 экземпляра (36%) инвазировано цестодами. Большинство вскрытых экспедицией птиц относится к числу перелетных и обследовано в период гнездования и выкармливания птенцов, и лишь глухарь, рябчик и тетерев являются оседлыми птицами, а ворон, серая ворона, сорока, кукша и зяблик — кочующими.

Птицы, гнездящиеся в северо-восточной части Европы, летят на места зимовок в подавляющем большинстве по Черноморскому (по европейской части СССР к берегам Черного моря — Грузия, Крым, Малая Азия) и по Средиземноморско-Африканскому (на юг Европы и в Африку) направлениям ([5]) (Холодковский Н. А. и Силантьев А. А., 1901). Так, гнездящиеся в Коми АССР кулики, исследованные экспедицией, зимуют в Африке и Южной Европе. Исследованные виды гусиных птиц, гнездящиеся по бассейну Печоры, зимуют на юге СССР — по берегам Черного моря. Чирок-свистунок и свиязь могут залетать и в Африку.

Перелетные воробьиные птицы (в которых отмечены экспедицией цестоды) летят на зимовку в Крым, Закавказье, юг Европы или в Африку. Только дубровник и овсянка-ремез зимуют в Китае, трясогузка желтоголовая и дрозд темнозобый — в Индии. Из чаек оказалась инвазированной цестодами чайка серебристая, которая зимует по берегам Средиземного моря; из хищников — канюк, зимующий в Африке, из дятловых — большой пестрый дятел, зимующий по берегам Черного моря.

Известно, что часто фауна червей у птиц на гнездовье не соответствует фауне их на зимовке. Часть видов паразитов при перелете птиц со сменой мест обитания погибает. В то же время на местах пролетов и местах зимовок птицы могут получить новых паразитов. В. А. Догель ([1]) распределил всех паразитов по месту заражения ими птиц на три группы: 1) убиквисты — заражение птиц паразитами происходит как на севере (в местах гнездовья), так и на юге (в местах зимовки); 2) северные формы — заражение птиц паразитами происходит на гнездовье и 3) южные формы — заражение птиц происходит на зимовке. Нами ([4]) принятое понятие — область распространения вида (ареал) дополнено для паразитов (в отличие от свободноживущих, мигрирующих животных) понятием «зона заражения». Под зоной заражения подразумевается та часть ареала вида, где совершается заражение хозяев данным видом паразита. Это позволяет определить принадлежность паразита мигрирующих хозяев к фауне того или иного зоогеографического района (области).

Разработаны также типы пространственных соотношений ареала вида паразитов и зоны заражения.

Изучая коллекции цестод, собранные экспедицией от птиц Коми АССР, мы обнаружили 47 видов ленточных червей. Из них 42 вида принадлежат перелетным и 5 — оседлым птицам.

Из 42 видов цестод перелетных птиц 20 видов нами относятся к северным формам (Aploparaksis brachyphallos, A. dujardini, Anatinella meggiti, Microsomacanthus parvula, Sobolevicanthus fragilis, Dicranotaenia rostellata, Anomotaenia ciliata, A. globula, A. microrhyncha, A. microphallos, A. praecox, Arctotaenia tetrabothrioides, Choanotaenia perisorei, Dilepis monedula, Trichocephaloidis megalocephala, Paricterotaenia turdi, Progynotaenia odhneri, Raillietina brevicollis, Idiogenes flagellum, Tetrabothrius macrocephalum), из которых лишь для Arctotaenia tetrabothrioides (встречен у белохвостого песочника и кулика-воробья) ареал паразита, видимо, совпадает с зоной заражения ([4]). Очевидно, продолжительность жизни этого паразита уступает продолжительности жизни хозяев на местах их летовок. Ареал остальных 19 видов цестод не совпадает с зоной заражения, причем зона заражения оказывается меньше ареала видов паразитов. У этих форм зона заражения сдвинута к северной границе их ареала. 13 видов цестод (Anomotaenia borealis, A. citrus, A. nymphaea, Kowalewskiella cingulifera, Paricterotaenia poroza, Aploparaksis crassirostris, A. filum, A. furcigera, Microsomacanthus compressa, Sobolevicanthus gracilis, Variolepis crenata, Fimbriaria fasciolaris, Raillietina (R.) frontina) мы относим к категории убиквистов ([1]). Из них 8 видов отмечены нами как у взрослых птиц, так и у молодых, заражение которых произошло на месте гнездования. В то же врмя, по литературным данным, эти цестоды отмечены и на путях пролета птиц, и на местах зимовок. Ареалы этих ленточных червей практически совпадают с зонами заражения. 6 видов (Variolepis farciminosa, Dilepis undula, Anomotaenia constricta, A. trigonocephala, Anonchotaenia globata, Orthoskrjabinia conica) обнаружены нами у различных воробьиных птиц, зимующих в Грузии, на юге Европы и в Африке. В Грузии эти виды отмечены Курашвили ([2]) не только в прилетевших с Севера, но и в кавказских популяциях птиц. Отсюда следует, что заражение ими может происходить и в Грузии, и в более северных районах. Данных о нахождении этих видов цестод в Африке мы не имеем, поэтому полностью убиквистами их называть не можем. Зоны заражения этих паразитов могут совпадать с их ареалами.

Рассматривая цестодофауну птиц, родиной которых является Коми АССР, мы обнаружили 35 видов цестод, заражающих птиц на гнездовье. Из их числа 27 видов (15 убиквистов и 12 северных форм) обнаружены у молодых птиц (причем 9 из них находились в начальных стадиях стробиляции), 5 видов отмечено у оседлых птиц (тетерев, глухарь, рябчик), 3 вида (северные) хотя и найдены у взрослой птицы (гагары), но еще не имели члеников. В число 35 видов цестод местной фауны, зона заражения которых включает территорию Коми АССР, входит 8 видов, отмеченных ранее в качестве паразитов и домашних птиц. Таковыми являются: Davainea proglottina, Raillietina (Skrj.) cesticillus, Choanotaenia infundibulum, Aploparaksis furcigera, Microsomacanthus parvula, Sobolevicanthus fragilis, S. gracilis, Fimbriaria fasciolaris.

Выявление зон заражения имеет большое значение для определения природной очаговости гельминтов домашних животных. Наличие паразитов у мигрирующего животного на какой-либо территории еще не означает, что данная местность входит в зону заражения. Природный очаг для домашних животных может находиться только в зоне заражения.

Выявление зон заражения для цестод диких гусиных и куриных птиц позволяет отметить, что в районах Коми АССР они циркулируют в природе и при разведении домашних птиц можно встретиться с заболеваниями, причиной которых явятся гельминтозы диких птиц.

Следует иметь в виду, что о зонах заражения нельзя говорить как о чем-то неизменном, постоянном. Понятие «зона заражения» имеет относительное значение в связи со следующим: 1. Некоторые виды паразитов в данном

районе могут инвазировать соответствующих хозяев (дефинитивных или промежуточных — смотря по условиям) круглый год — для них зона заражения реально существует перманентно. 2. Многие виды паразитов (многие биогельминты, большинство геогельминтов в умеренном и холодном поясах) заражают хозяев только в определенное время года. В таком случае можно говорить о сезонном существовании «зоны заражения». 3. Для ряда паразитов зона заражения может быть постоянной в одном географическом поясе и сезонной в другом. Сама периодичность (сезонность) существования зон заражения также может меняться. Например, в умеренных широтах заражение скота большинством гельминтов (в естественных условиях) не происходит в зимнее время, а в южных пустынных районах, наоборот, — в жаркое время года. 4. Границы зоны заражения обычно меняются по сезонам. 5. Характер зоны заражения у одного и того же вида паразита может быть различный для дефинитивного и промежуточного хозяина. Например, для хищника зона заражения тениидами относительно постоянна зимой и летом (волк может поедать зайца с Taenia pisiformis независимо от сезона), но для жертвы зона носит сезонный характер (заяц зимой, питаясь корой осины, сам не заразится). 6. Зона заражения может быть не сплошной — зависит от ландшафта, от распределения промежуточных и дефинитивных хозяев. 7.Одна и та же зараженная территория для разных видов хозяев имеет разное значение: а) воробьиные, зимующие в зоне заражения (например в Грузии) Anonchotaenia globata, Orthoskrjabinia conica и др., заражаются во время зимовки; б) воробьиные, зимующие по южному берегу Черного моря (в Турции), могут заражаться в Грузии этими паразитами во время весенних или осенних перелетов; в) воробьиные, гнездящиеся в Грузии, будут заражаться этими же видами во время гнездования.

Таким образом, зоны заражения имеют не абсолютный, а относительный характер.

Поступило
14 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Догель, Изв. АН СССР, сер. биол., **1**, 99 (1949). [2] Б. Е. Курашвили, Гельминты охотничье-промысловых птиц Грузии в фаунистическом и экологическом освещении, Автореферат докторской диссертации, Тбилиси, 1955, стр. 27. [3] Е. Н. Павловский, Руководство по паразитологии человека, **2**, 1948, стр. 915—939. [4] Л. П. Спасская, Тр. гельминтол. лаб., **7**, 274 (1954). [5] Н. А. Холодковский, А. А. Силантьев, Птицы Европы, часть I и II, 1901.